

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQ

TROISIÈME SÉRIE.

1848.

A.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, nº 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME VINGT-DEUXIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON,
Libraire des Sociétés savantes près le Ministère de l'Instruction publique,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1848.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR

DIVERS PHÉNOMÈNES D'INDUCTION;

PAR M. ÉLIE WARTMANN,

Professeur de Physique à l'Académie de Genève.

QUATRIÈME MÉMOIRE (1).

XIV. — SUR LES COMMUTATEURS EMPLOYÉS POUR RENDRE DISCONTINUS LES COURANTS VOLTAÏQUES ET POUR SÉPARER LES COURANTS D'INDUCTION.

116. Il y a précisément un siècle qu'on a cherché dans le fluide électrique un remède contre diverses maladies. Les premières tentatives furent faites à Genève, par le professeur Jallabert, en 1747 (2). Plus tard, lorsque la pile de Volta eut été inventée, on étudia ses effets physiologiques, et maintenant on les fait servir à la cure de plusieurs affections, telles qu'ulcères rebelles (3), aphonies (4),

---

(1) *Voyez* les premier, deuxième et troisième Mémoires, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIX, pages 257, 281 et 385.

(2) *Expériences sur l'électricité*, page 127, in-8°. Genève, 1748.

(3) BECQUEREL, *Traité de Physique*, tome II, page 638. Paris, 1844.

(4) NAMIAS, *De alcuni effetti dell' elettrico sopra l'animale economia*, etc., page 27. Venise, 1841.

surdité (1), cécité (2), tic douloureux (3), paralysies (4), etc. Enfin, l'induction magnétique et électrique ayant été découverte en 1831 par M. Faraday, on a trouvé que les courants induits, de même que les décharges électriques de la bouteille de Leyde, ont une durée extrêmement courte et produisent des secousses supérieures à celles dont seraient directement capables des piles d'un grand nombre d'éléments. On a pensé alors à rendre discontinu le courant de l'appareil électro-moteur pour se rapprocher du cas des courants induits. Le docteur Neeff, de Francfort-sur-Mein, en 1835 (5), et M. Masson, l'année suivante (6), ont fait des expériences très-concluantes sur ce sujet. Un instrument décrit par M. Poggendorff, sous le nom d'*inverseur* (7), a pour but de rendre le courant d'une pile ordinaire à la fois discontinu et de sens alternatif à travers un conducteur donné.

117. Aujourd'hui, l'emploi des courants induits paraît devenir de plus en plus général. Aux aimants primitivement mis en œuvre dans les appareils de Ritchie (8), de Pohl (9), de Pixii (10), de Saxton (11), de Clarke (12), de

---

(1) *Giornale per servire ai progressi della Patologia et della Terapeutica.* Gennajo, 1843, page 108. *Giornale delle scienze mediche di Torino,* tome IV, page 430.

(2) *Giornale per servire,* etc., décembre 1841, page 658. *Biblioteca italiana,* fascicolo 25, page 12, etc.

(3) ZANTEDESCHI, *Trattato della Elettricità,* tome II, page 525.

(4) *Giornale di Fisica,* etc., di Pavia, decade II, tome VII, page 284; et tome VIII, page 219. *Annali delle scienze del regno Lombardo-Veneto,* janvier et février 1833, etc.

(5) Das Blitzrad, ein Apparat zu rasch abwechselnden galvanischen Schliessungen und Trennungen (*Annales de Poggendorff,* tome XXXVI, page 352, et tome XLVI, page 104).

(6) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences,* tome IV, page 456.

(7) *Annales de Poggendorff,* tome XLV, pages 372 et 385.

(8) *Transactions philosophiques,* 1833.

(9) *Annales de Poggendorff,* tome XXXIV, pages 185 et 500.

(10) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome L, page 322.

(11) *Magasin philosophique,* N. S., tome IX, page 360.

(12) *Magasin philosophique,* N. S., tome IX, page 262.

Storer (1) et d'autres, on a substitué un simple couple voltaïque, et l'on a construit, sous le nom de *machine électro-électrique* ou *machine à secousses*, un instrument peu volumineux, d'un transport facile et qui donne des effets pour ainsi dire illimités. M. Bonijol fabrique cette machine avec une perfection qui l'a fait généralement accueillir, et aujourd'hui il n'y a guère d'hôpitaux où on ne la trouve. Elle sert au traitement d'une multitude de maladies des nerfs, à celui de l'amaurose (2), à faciliter l'accouchement (3), et, comme diagnostic, à reconnaître l'état de vitalité du fœtus.

118. J'ai eu plus d'une occasion de m'assurer que bien des personnes font usage de la machine à secousses sans connaître sa construction ni sa théorie. Cette machine, disposée sur un plan différent, pourrait devenir à la fois plus intelligible dans son mode d'agir et plus utile au physicien et au physiologiste. Je vais indiquer quelques-uns des cas à l'étude desquels on peut l'employer, puis l'arrangement qui convient à chacun d'eux.

119. Un courant voltaïque étant donné, on peut se proposer :

1°. De le rendre discontinu, sans changer son sens, dans un conducteur *a*;

2°. De le rendre discontinu et de sens alternativement contraires.

Ce courant étant employé à réagir sur un fil B voisin d'un conducteur A, on peut demander :

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LXI, page 417; 1844.

(2) Cunier Dr, *Annales d'oculistique*, tomes XII et XVI, où se trouve un Mémoire du docteur Hœring, *sur l'emploi de l'appareil de rotation électromagnétique dans les maladies des yeux*.

(3) *Voyez*, sur ce sujet : P. Kerz, *De electro-magnetismi vi et usu in arte obstetriciâ*, Bonn, 1846; — J.-A. Schmidtmuller, *Handbuch der medizinischen Geburtshülfe*; — Th. Radford, *Galvanism applied to the treatment of uterine Hæmorrhage*, Manchester; — Von Kilian, *Die Geburtslehre von Seiten der Wissenschaft und Kunst*; — *Neue Zeitschrift für Geburtskunde*, von H. Bursh, d'Outrepont, etc., tome XVI, n° 26, etc.

3°. D'isoler les courants directs, induits lors de la clôture du circuit A;

4°. D'isoler les courants inverses, induits à la rupture de ce circuit;

5°. De lancer ces courants à la suite l'un de l'autre, en leur imprimant le même sens;

6°. De les lancer alternativement en sens contraires, tels qu'ils sont immédiatement produits.

On sait qu'il y a réaction des courants induits sur le courant principal. On peut donc désirer :

7°. Recueillir la totalité de leur réaction;

8°. Ne profiter que de la réaction des courants induits directs;

9°. Ne profiter que de celle des courants induits inverses;

10°. Ne recueillir que l'induction de l'inducteur sur lui-même.

120. Les physiciens ont étudié la plupart de ces cas; mais les pièces mécaniques qu'ils ont imaginées et décrites sous les noms de *disjoncteur* (1), *tachytrope* (2), *rhéotrope* (3), *gyrotrope* (4), ou *commutateur* (5), ne s'appliquent guère qu'à l'une ou à l'autre des deux premières catégories. La plus complète de ces pièces, réinventée à Paris sept ans après avoir été décrite et utilisée en Allemagne, se compose de quatre roues isolées sur le même axe, et dont le pourtour présente successivement des arcs

---

(1) Dove, Magneto-elektrischer Apparat zum Hervorbringen inducirter Ströme gleicher Intensität in von einander vollkommen getrennten Drahten (*Annales de Poggendorff*, tome XLIII, page 511, 1838).

(2) Dove, Ueber den Gegenstrom zu Anfang und Ende eines primären (*Annales de Poggendorff*, tome LVI, page 251).

(3) Masson et Breguet, Mémoire sur l'induction (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV, page 134, 1842).

(4) *Annales de Poggendorff*, tome XXXII, page 539, et tome XXXIV, pages 185 et 500, 1834-35.

(5) Jacobi, Sur l'application de l'électro-magnétisme au mouvement des machines, § VII (*Archives de l'Électricité*, tome III, page 244. Postdam, 1835).

métalliques et d'ivoire contre lesquels pressent des ressorts conducteurs. L'axe est mis en mouvement à l'aide d'une manivelle ou d'un engrenage. Quelquefois l'intervalle des dents demeure non garni, et le ressort, en échappant, détermine l'ouverture du circuit. D'autres commutateurs sont formés avec des aiguilles disposées sur des axes isolés, de manière que l'une plonge dans du mercure à l'instant où l'autre en sort (1). Ces divers systèmes sont compliqués

---

(1) J'ai communiqué, le 18 juin 1840, à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, un appareil de ce genre, dont la construction n'offre aucune difficulté, et qui est déposé dans le cabinet de physique de l'Académie de Lausanne. En voici la description : « Mon commutateur se compose d'une tige de cuivre pur *ab*, *Pl. I*, *fig.* 1, interrompue en son milieu par une pièce d'ivoire *c*; celle-ci est creusée en écrou, de telle sorte que les deux demi-tiges y entrent à vis. Entre ces extrémités métalliques, on a coulé de la cire à cacheter, afin de les isoler entièrement. Le cylindre ainsi formé est disposé horizontalement, et chacune de ses branches porte des pièces symétriques également espacées. Ces pièces sont deux dents de cuivre *e*, *f*, plantées perpendiculairement et à angle droit sur l'axe, puis un cercle de cuivre *g*. Enfin, une des extrémités de la tige offre une poulie *h*, dans la gorge de laquelle s'enroule une corde *i*, qui passe encore sur une poulie inférieure *k* beaucoup plus grande, verticale et mobile au moyen de la manivelle *m* dans un des montants *l* de l'appareil.

» Les six pièces saillantes de cuivre plongent dans un baquet de verre *n*, *fig.* 2, placé sur deux petites barres horizontales *o*; il présente six compartiments isolés et pleins de mercure. Les cercles extrêmes restent plongés dans ce liquide durant la rotation entière de la tige, tandis que la disposition des dents fait que l'une est plongée pendant que la voisine ne l'est pas. Il est facile de régler la quantité de mercure dans les auges, de manière que l'immersion de l'une corresponde exactement à la sortie de l'autre.

» Veut-on lancer dans un rhéomètre les deux courants induits, en leur imprimant le même sens; il suffit de faire arriver les extrémités du fil où se produit l'induction dans les cases extrêmes réservées aux cercles de cuivre. On lie les bouts du fil du multiplicateur à des barreaux de cuivre qui joignent les auges *e*, *f*, *e*, *f* correspondantes, à droite et à gauche de l'isoloir *c*, aux aiguilles fixées à angle droit. De même, en ne mettant les extrémités du fil rhéométrique en relation qu'avec les auges *f*, *f*, ou avec les auges *e*, *e*, on comprend qu'on recueillera seulement les courants induits directs ou inverses, à volonté.

» J'ai réuni à cet arrangement une disposition dont M. Bonijol a tiré parti dans quelques-uns de ses appareils. Elle consiste, *fig.* 3, à implanter l'un des bouts de la tige dans un cylindre de bois aplati *r*, sur lequel presse

et sujets à plusieurs inconvénients. Le rhéotrope que je vais décrire, et qui est spécialement applicable aux machines électro-électriques, joint à l'avantage d'être plus simple, et conséquemment moins sujet à se déranger, celui de ne pas exiger l'emploi du mercure, et de servir à résoudre tous les cas ci-dessus énoncés.

121. H, *Pl. I, fig.* 4, est une bobine sur laquelle sont enroulés deux fils *isolés*, l'un inducteur A, par lequel on fait passer le courant de la pile *pn*, l'autre induit B, destiné à devenir le siége des courants d'induction. Trois roues de laiton *r*, *s*, *t*, de même diamètre, sont isolées l'une de l'autre sur un axe commun; leur circonférence présente un nombre égal de parties alternativement de métal et de bois. On a fixé deux ressorts métalliques *a*, *b* contre la roue *r*, de telle sorte que le premier appuie contre un arc conducteur, l'autre contre un arc isolant. Les roues *s* et *t* sont chacune pressées par deux ressorts *cd*, *ef* semblablement

---

un ressort *s* passant dans un cylindre circulaire *t* en bois dur, et dont l'extrémité libre *u* est mise, par la rotation de *r*, en contact avec une capsule métallique amalgamée *x*, ou en est éloignée. Alors, en faisant communiquer le ressort d'une part, la capsule de l'autre, avec le fil que traverse un courant direct de la pile, on obtient par la rotation même de la tige le nombre quelconque d'inductions.

» Cet appareil m'a permis de découvrir que les courants thermo-électriques sont capables d'induction comme les courants hydro-électriques. J'emploie *un seul* couple bismuth-antimoine, dont la soudure est maintenue à 100 degrés par de la vapeur d'eau. L'extrémité bismuth est liée au ressort *s*; l'extrémité antimoine, à un fil recouvert de soie qui fait soixante-dix tours sur un cadre, et se termine à la capsule *x*. Sur le même cadre est enroulé un fil de cuivre isolé et plus fin, qui y fait douze cents tours (**110**), et qui aboutit de part et d'autre dans les auges *p*, *q*. Le circuit induit est fermé par un rhéomètre très-sensible (**8**, *a*), qui dévie de *cinq* degrés, et plus lorsqu'il est parcouru par les courants directs et inverses dirigés dans le même sens. » (Voyez *Actes de la Société helvétique des Sciences naturelles* pour 1840, pages 173 et 195.)

M. le professeur Dove a démontré l'induction thermo-électrique par un procédé différent. Ses recherches ont été faites en même temps que les miennes et d'une manière indépendante. (Voyez *Annales de Poggendorff*, tome XLIX, page 97, 1840.)

disposés. Les parties centrales métalliques des trois roues communiquent, du reste, incessamment avec les ressorts *g*, *h*, *i*.

122. Veut-on recueillir le courant voltaïque toujours dans le même sens, après l'avoir rendu discontinu; il suffit de lier par un fil *a* le ressort *i* avec le pôle *p*, et l'autre pôle *n* avec le ressort *f*, à l'aide d'un fil conducteur quelconque différent des fils A et B enroulés sur la bobine. S'agit-il d'obtenir, comme avec l'*inverseur*, le courant discontinu en sens alternativement contraires; on joindra entre eux les ressorts *c* et *e*, ainsi que les ressorts *d* et *f*, puis on fera communiquer l'extrémité du fil conjonctif de la pile avec le ressort *h*.

123. Dans le cas où l'on veut se servir des courants d'induction, on établit d'une manière permanente le contact de l'extrémité *l* du fil inducteur avec le pôle *n*, et celui de l'extrémité *m* avec le ressort *f*. Maintenant, pour isoler les courants directs, induits à la clôture du circuit A, on n'a qu'à lier les bouts *x* et *y* du fil B respectivement avec les ressorts *b* et *g*. Pour isoler les courants inverses, on joint *x* avec *h*, et *y* avec *d*. Pour faire passer le courant direct et l'inverse à la suite l'un de l'autre, dans le même sens, à travers le rhéomètre G par exemple, on fait communiquer les ressorts *a* et *c* entre eux et avec le bout *s* du fil de l'instrument, les ressorts *b* et *d* entre eux et avec l'autre bout *t*, l'extrémité *x* avec le ressort *h*, et l'extrémité *y* avec le ressort *g*. Pour recueillir les courants induits alternativement en sens contraires, tels qu'ils sont directement produits, on dégage les extrémités *x* et *y* du fil B de toute relation avec les ressorts du rhéotrope.

124. Enfin, si l'on se propose d'utiliser la réaction du fil induit B sur l'inducteur A et celle de l'inducteur plié en hélice sur lui-même, on remplace le fil *a* par le corps qui doit éprouver les effets de ces réactions. Puis on emploie l'une des quatre dispositions indiquées précédemm[illegible] 23),

selon qu'on veut obtenir la totalité d'influence des deux courants induits de même sens ou de sens alternativement opposés, ou bien encore l'influence séparée des courants directs ou des courants inverses. L'induction simple de l'inducteur sur lui-même s'obtient avec une bobine à un seul fil, mise à la place du conducteur *a*, et la disposition indiquée (122).

125. Il me reste à donner quelques détails sur la construction du rhéotrope. Les trois roues de métal *r*, *s*, *t* *fig.* 5, présentent à leur périphérie douze creux remplis par des incrustations en bois dur. Ces roues hétérogènes ont été travaillées ensemble sur le tour; elles ont chacune $0^m,80$ de diamètre et $0^m,06$ d'épaisseur. A une partie isolante des extrêmes *r* et *t* correspond exactement une dent métallique de la moyenne *s*. Elles sont placées sur un même axe de laiton *kl*, qu'on met en rotation avec une manivelle *n* ou un engrenage. Le ressort *i* et la roue *t* sont en contact métallique avec l'axe. Les roues *r* et *s* en sont, au contraire, isolées chacune par un anneau d'ivoire recouvert extérieurement d'un cylindre de laiton. Ces deux cylindres portent les roues, et sont pressés constamment par des ressorts *g*, *h* qui les embrassent sur une demi-circonférence. Les trois ressorts *g*, *h*, *i* aboutissent aux trois têtes g', h', i', à l'aide desquelles ils peuvent communiquer entre eux. Enfin, les six ressorts *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* sont faits de lames de cuivre battu; on les fixe au socle de l'instrument par des vis telles que r', s', t', dont les têtes, semblables à g', et comme elles percées de deux trous, peuvent recevoir les fils de métal destinés à établir des relations entre les diverses roues. Ces ressorts sont fendus, afin que la rainure facilite l'ajustement de leur longueur. Supérieurement, ils portent une vis, *fig.* 6, dans la partie qui doit appuyer sur le pourtour des roues; l'entaille opposée permet de régler l'élasticité du ressort et le degré de frottement. Le jeu de ces pièces peut ainsi être déterminé avec une minutieuse précision.

126. En négligeant le cas où il s'agit d'imprimer le même séns aux deux courants induits, on peut simplifier l'appareil en ne lui donnant que deux roues. L'une est réservée pour rendre intermittent le courant de la pile; l'autre est liée au fil induit; et suivant qu'il y a coïncidence ou alternation dans la clôture des deux circuits, on ne recueille que les courants directs ou que les inverses. Ce double effet peut s'obtenir en changeant le lieu du contact d'un des ressorts, ou en variant la position de l'une des roues sur l'axe par rapport à l'autre. Deux roues ne permettent pas de donner le même sens aux courants directs et aux inverses, parce qu'évidemment le circuit induit devant alors communiquer avec les deux roues, lorsque le courant principal est clos, une partie de ce courant peut dériver dans le fil d'induction et modifier l'effet du courant induit direct.

127. Enfin, si l'on ne veut qu'isoler les courants induits inverses, le rhéotrope peut être réduit à une seule roue. Il suffit, pour le but proposé, d'ouvrir le circuit induit lorsque le circuit inducteur se ferme, et réciproquement. Mais cette disposition serait impropre à isoler les courants induits directs, parce qu'il faudrait fermer simultanément les deux circuits, et que le courant voltaïque se propagerait dans la double voie qui lui serait offerte.

128. Il conviendra de graver des lettres sur les diverses pièces g', h', i', r', s', t', et de les répéter aux extrémités des conducteurs métalliques employés à joindre ces pièces. Ces conducteurs seront fixés à l'intérieur du couvercle de la cassette qui renferme tout l'appareil électro-électrique; et une instruction sommaire indiquera quels sont ceux qu'il faut employer pour reproduire les effets correspondants aux différents cas possibles.

129. On comprend que le commutateur à trois ou à deux roues est applicable à toutes les machines magnéto-électriques, aux télégraphes, aux horloges, etc., dont le principe moteur est l'électricité de l'aimant ou de la pile.

XV. — Emploi des courants induits pour rétablir la sensibilité.

130. Les cas de faiblesse nerveuse qui ont cédé à un usage judicieux des chocs et des secousses électro-physiologiques sont trop bien constatés pour qu'on puisse les révoquer en doute. Aussi, dès que les merveilleux effets de l'éther furent connus, proposai-je à plusieurs médecins l'emploi de la machine électro-électrique, ou, au moins, de courants intermittents et de très-courte durée, pour combattre les dangers que pourrait produire l'injection à trop forte dose de ce liquide ou son inspiration trop prolongée. J'ai fait (1) quelques essais dans le but de vérifier l'exactitude de mes prévisions; et bien qu'ils soient trop peu nombreux pour ne pas exiger d'être répétés et variés, je les consigne ici parce que des résultats semblables viennent d'être annoncés par M. Ducros (2).

131. Les animaux soumis à l'expérience ont été un lapin âgé de trois mois, une poule de neuf mois et des grenouilles des deux sexes. Ils sont tous fort sensibles aux secousses électriques. L'action de l'éther est aussi très-puissante sur eux, principalement sur les grenouilles qu'on doit éviter de mouiller avec ce liquide.

132. Le lapin et la poule paraissent avoir repris plus vite leur sensibilité, sous l'influence des secousses d'induction, que par la simple exposition à l'air. Chez les grenouilles, on n'a remarqué aucune différence à cet égard.

133. L'éthérisation s'effectuait en plongeant l'animal au sein d'un vase cylindrique de verre, dans lequel on avait disposé des boîtes garnies d'éponges imbibées d'éther; on

---

(1) En compagnie de M. A.-P. Prevost, docteur ès sciences, et de M. Schnetzler. Je saisis cette occasion de les remercier pour leur zélée coopération.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXIV, page 286.

le recouvrait avec un linge trempé dans l'eau; on renouvelait de temps en temps l'atmosphère intérieure en soulevant le voile.

134. Le cas le plus remarquable a été offert par la poule. On lui avait injecté dans le rectum une quantité d'éther plus que suffisante pour déterminer l'insensibilité. Lorsque cet état fut arrivé, on fit passer d'une aile à la jambe opposée deux ou trois secousses de l'appareil électro-électrique (110) mis en jeu par un couple de Grove; aussitôt les yeux s'ouvrirent. En continuant les décharges d'une manière très-intermittente, on vit l'animal se débattre, se mettre sur ses pattes, puis s'envoler à l'extrémité du laboratoire, pour retomber peu à peu dans le sommeil insensible sous l'influence de la portion d'éther injecté qui n'avait pas encore produit son action.

135. Le lapin et la poule ont été soumis à plusieurs éthérisations successives. Le premier, jeune et peu fort, a succombé six ou sept heures après sa quatrième épreuve (injection). Au bout de quinze heures, son cadavre était roide comme si la mort eût été le résultat de causes naturelles; ses nerfs présentaient le ramollissement signalé par quelques anatomistes. La poule, au contraire, a survécu, et dès le lendemain a pondu un œuf à coque molle. Dès lors, elle en a produit plusieurs autres parfaitement sains. Elle n'a point paru se ressentir des secousses ni des injections auxquelles on l'avait soumise. Elle mangeait avec avidité du grain, et le lapin, des feuilles de salade, dès que la stupéfaction produite par l'éther avait pris fin.

136. On a essayé, sur les grenouilles et sur la poule, tantôt l'effet des courants induits successivement directs et inverses, tantôt celui des courants inverses seuls en employant la disposition précédemment décrite (127). Il n'y a eu aucune différence perceptible entre ces deux manières d'électriser, même en faisant circuler les courants inverses des pattes aux ailes, ou réciproquement.

XVI. — Action des courants induits sur l'albumine.

137. Brandes est le premier qui ait indiqué la coagulation de l'albumine au pôle positif de la pile. M. Matteucci, en traitant de l'action physiologique des courants électriques (1), dit que si l'on rend négatif le pôle qui était d'abord positif, on ne voit pas l'albumine se redissoudre, et qu'ainsi un courant électrique peut bien produire une cataracte, mais non la détruire. D'autre part, le professeur Zantedeschi affirme avoir vu la liquéfaction de l'albumine au pôle négatif (2). Des essais répétés ne m'ont jamais offert ce retour à l'état fluide, et me portent à me ranger entièrement à la conclusion du célèbre physiologiste de Pise.

138. La coagulation de l'albumine ne présente aucune phase remarquable quand, à l'influence immédiate d'une pile, on substitue soit des courants induits directs ou inverses, soit le courant voltaïque rendu intermittent, et renforcé de la réaction de l'induction qu'il a engendrée dans son propre conducteur et dans un conducteur voisin (124). Mais le phénomène change quand le liquide est parcouru par des courants induits de sens alternatifs.

139. J'ai fait passer dans le fil inducteur A d'une machine électro-électrique, pourvue d'un faisceau de fils de fer, le courant de cinq couples de Grove de $0^m,1$ carré de surface. Les extrémités x et y du fil induit B, *fig.* 7, aboutissaient dans des godets g, g pleins de mercure. Le circuit était fermé par deux fils de platine a, b de 1 millimètre de diamètre, plongeant, d'une part, dans les godets, de l'autre dans le verre o plein de blanc d'œuf. Celui-ci n'a pas tardé à se coaguler autour de chaque fil, surtout autour de celui qui communiquait avec l'extrémité du circuit B, d'où par-

---

(1) *Lezioni sopra i fenomeni fisico-chimici dei corpi viventi*, page 173. Pisa, 1844.

(2) *Trattato del Magnetismo et della Elettricità*, tome II, page 511. Venise, 1845.

tait le courant induit inverse, et qui correspondait à la terminaison positive du rhéophore A. Au bout de quelques minutes, des bulles de gaz ont apparu sur le pourtour du coagulum. Quelques-unes, ayant augmenté de volume, se sont lentement élevées jusqu'à la surface du milieu visqueux où elles s'étaient formées. L'albumine, criblée des ouvertures par lesquelles le gaz s'était échappé et continuait à se dégager, a noirci en plusieurs points; puis une série de *fourmillements lumineux,* et enfin de vraies étincelles d'un jaune vif, ont brillé sur toute la partie immergée du fil de platine. En même temps, le fil induit B s'échauffait autour de sa bobine, les pièces métalliques du rhéotrope augmentaient de température, et les parois supérieures du verre, non occupées par l'albumine, se tapissaient de vapeur d'eau.

140. Ce phénomène remarquable est sans doute compliqué. Les lueurs ne jaillissaient pas d'un fil à l'autre dans le liquide; elles se montraient sur la longueur d'un même fil. Je crus d'abord que la combustion (car c'en était une) n'avait lieu que sur l'un des électrodes (139); mais en répétant un grand nombre de fois l'expérience, je l'ai vue alterner sur tous les deux, suivant que je renversais les pôles de la pile, ou bien se présenter tantôt sur un fil, tantôt sur l'autre, sans que le sens du courant eût été changé, ou enfin n'exister que sur un d'entre eux, quelques changements qu'on fît dans les positions des rhéophores et des extrémités du circuit induit. J'attribue ce dernier cas, qui ne s'est présenté que lorsqu'on avait recouvert d'une couche d'éther la surface de l'albumine, à la différence des conditions de contact des deux électrodes de platine avec la liqueur. L'un, en effet, ne se recouvrait alors que d'un léger coagulum, tandis que l'autre donnait naissance à une quantité de gaz assez considérable. Ces gaz ont été recueillis sur l'éther dans un tube traversé par un fil de platine mastiqué à son sommet. Ils ne présentaient ni acide carbonique, ni

oxygène, ni hydrogène libres. Je pense qu'ils étaient un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogènes carbonés.

141. L'albumine solidifiée autour des conducteurs de platine y acquiert la consistance de colle forte ramollie; elle est assez ductile, brunâtre, même noirâtre, et répand une odeur prononcée de corne brûlée ou d'hydrogène phosphoré. Le platine ne prend point l'aspect pulvérulent, ni la couleur noire que lui communiquent les courants alternatifs discontinus dans d'autres milieux; il conserve son facies métallique. J'ai, avec l'aide de M. le professeur Marignac, analysé le coagulum; il ne renfermait aucune trace de platine. Il n'y a donc pas là d'action catalytique.

142. Ces diverses remarques me portent à croire que, dans les circonstances d'imparfaite conductibilité de l'albumine et de grande puissance des courants induits employés, les fils immergés s'échauffent lorsque le revêtement de coagulum et de bulles gazeuses a mis un nouvel obstacle au passage des courants alternatifs (obstacle rendu sensible par l'élévation de température des circuits extérieurs), d'où résultent une vraie décomposition ignée et une inflammation, sous l'influence de l'oxygène à l'état naissant, des éléments combustibles mis à nu.

143. Quoi qu'il en soit de cette opinion, il me semble que la décomposition de l'albumine par le passage de courants induits très-intenses est un fait qui mérite d'attirer sérieusement l'attention des médecins et des physiologistes. La présence de ce corps dans le sang, dans les urines, dans l'œil, dans les liqueurs amniotiques, etc., commande une réserve prudente dans l'emploi des courants alternatifs trop violents.

144. Les apparences que j'ai décrites ont lieu également dans l'albumine extraite d'œufs frais, plongés pendant plusieurs heures dans la vapeur d'éther. Elles *paraissent* même s'y développer plus facilement.

145. Il n'est peut-être pas inutile d'ajouter que la pro-

duction de ces vives lueurs sur les deux électrodes indifféremment éloigne toute explication fondée sur une polarité diverse des fils de platine, et toute analogie avec les phénomènes étudiés par MM. Gassiot (1), Hare (2) et Neeff (3).

Genève, 18 juin 1846.

ATTRACTIONS ET RÉPULSIONS MUTUELLES DES COURANTS INSTANTANÉS;

PAR M. ALEXANDRE LALLEMAND,
Professeur de Physique au collége de Nîmes.

Les expériences fondamentales qui ont servi de base à la théorie électrique d'Ampère n'ont été exécutées jusqu'à ce jour qu'à l'aide de courants hydro-électriques d'une certaine intensité. Je crois utile de faire connaître un petit appareil dont la disposition particulière, qui n'est d'ailleurs qu'une combinaison de procédés connus, permet de manifester les attractions et répulsions mutuelles des courants les plus faibles, en même temps qu'elle peut donner un moyen assez exact de mesurer les effets produits. J'exposerai ensuite les résultats auxquels je suis arrivé en opérant sur les courants d'induction électromagnétiques et électrovoltaïques de différents ordres.

Cet appareil n'est autre chose qu'une balance de torsion électrodynamique, *Pl. I, fig.* 1, essentiellement formée par un levier AB suspendu à un fil de laiton CD; une spirale plate S est ajustée à une des extrémités du levier, de telle

(1) *Archives de l'Électricité*, tome III, page 240.

(2) *Silliman's American Journal*, janvier 1841. J'ai réussi, depuis plusieurs années, à fondre d'une manière intermittente un fil de fer de 2 millimètres de diamètre, employé comme électrode négatif à la surface de mercure impur, dans lequel plonge un fil de cuivre lié au pôle positif. Vingt couples de Daniel, ou quarante plus petits de Bunsen, suffisent à cette expérience.

(3) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, tome I, page 30.

sorte que sa surface reste verticale lorsque l'horizontalité du fléau est maintenue par un contre-poids P. Le fil de suspension est lié à un bouton D armé d'une aiguille qui se meut autour d'un cadran divisé E. Les extrémités du fil de cuivre de la spirale mobile, terminées en pointes aiguës suivant la direction du fil de suspension et platinées galvaniquement, plongent dans deux cuvettes M et N remplies de mercure.

Le fil de laiton avait $1^{m},2$ de long et $0^{mm},3$ de diamètre; la spirale mobile, et la spirale fixe qui lui était parallèle, se composaient d'un fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre et de 22 mètres de longueur, enroulé sur un disque annulaire en bois présentant un rebord intérieur.

Les résultats consignés dans cette Note ont été obtenus avec la disposition précédente. J'ai pu les vérifier plus tard en donnant à l'instrument toute la sensibilité dont il est susceptible; il suffit, pour cela, d'établir le circuit mobile avec un fil nu et disposé en spirale aux deux extrémités du levier. Les tours de spire étant maintenus isolés les uns des autres par quelques traverses diamétrales en ivoire, comme l'indique la *fig.* 2, le poids du levier diminue ainsi de moitié. L'action terrestre est annulée si le fil s'enroule dans le même sens aux deux extrémités, et la résistance de l'air est rendue beaucoup moindre.

Action d'un courant d'induction électromagnétique sur lui-même.

Les courants de cette sorte étaient fournis par une machine de Clarke armée de l'électro-aimant à gros fil. Pour les faire passer à la fois dans la spirale mobile et dans la spirale fixe placée en regard, il suffit de faire communiquer par un fil métallique les extrémités du fil de l'électro-aimant représentées par son axe et le cylindre isolé qui l'enveloppe avec l'une des cuvettes et l'une des extrémités de la spirale fixe; tandis que l'autre bout de cette spirale

plonge dans l'autre cuvette. En changeant de cuvette les fils immergés, on change aussi le sens du courant dans la spirale suspendue; la rotation de l'électro-aimant permet alors de vérifier qu'il y a attraction ou répulsion, suivant que les courants circulent dans le même sens ou en sens inverse. L'angle de torsion qui sert de mesure, soit à l'attraction, soit à la répulsion, croît très-rapidement avec la vitesse de rotation jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle l'effet observé diminue au lieu d'augmenter. En opérant de cette manière, les courants changent de sens à chaque demi-révolution, mais l'interversion a lieu en même temps dans les deux spirales.

En arrêtant l'un des deux courants inverses au moyen du commutateur hémicylindrique, les mêmes phénomènes se reproduisent. Toutefois, l'affaiblissement résultant d'une trop grande vitesse est beaucoup moins sensible que précédemment.

Si l'on ne fait passer les courants électromagnétiques que par la spirale mobile, tandis que la spirale fixe est traversée par un courant continu, il y a encore attraction ou répulsion, suivant que les courants se meuvent dans le même sens ou en sens inverse. En supprimant le commutateur, l'action est nulle; d'où l'on conclut que l'attraction est égale à la répulsion.

Action d'un courant d'induction électrovoltaïque sur lui-même.

L'action d'un courant d'induction voltaïque sur lui-même s'obtient en développant l'induction dans une spirale ou une hélice qu'on met en rapport avec les deux spirales en regard, comme il a été déjà dit. Une roue à dents alternativement métalliques et isolantes, introduite dans le circuit inducteur, sert à établir et intercepter le courant de la pile : la rotation imprimée à la roue produit aussitôt un mouvement attractif ou répulsif d'autant plus énergique,

que la rotation est plus rapide. Le sens des courants dans les deux circuits voisins montre que les lois d'Ampère sont encore satisfaites. En faisant varier l'intensité du courant inducteur au moyen d'une colonne liquide de longueur variable, et en maintenant aussi constante que possible la vitesse de rotation du commutateur, l'angle de torsion qui mesure l'attraction ou la répulsion augmente suivant une loi plus rapide que le carré de l'intensité du courant inducteur.

Dans l'expérience précédente, les deux spirales parallèles reçoivent les courants directs et inverses qu'engendrent la rupture et l'établissement du circuit primaire. Pour opérer isolément sur chaque sorte de courant, j'ai construit un appareil déjà utilisé par M. Abria, et dont il indique la disposition générale dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 467. Il se compose de deux roues identiques à dents de bois et de métal portées sur un même axe et isolées : l'une est intercalée dans le circuit primaire, l'autre dans le circuit secondaire. Si les dents métalliques et isolantes ont la même dimension et que les points de jonction des dents sur la première roue correspondent sensiblement au milieu des dents de la seconde, on transmettra à volonté le courant direct ou le courant inverse en imprimant le mouvement de rotation tantôt dans un sens et tantôt dans le sens opposé.

L'appareil reste disposé comme auparavant et donne les mêmes résultats. Dans les expériences qui précèdent, le circuit inducteur comprenait une boussole de tangentes d'une construction imparfaite, qui permettait d'évaluer approximativement l'intensité du courant.

La vérification pour les courants tertiaires exige l'emploi de six spirales : la première est parcourue par le courant primaire, et son circuit comprend une des roues dentées et la boussole ; les deux suivantes forment un circuit unique qui peut contenir l'autre roue, et reçoivent les courants

secondaires; les trois dernières, qui sont reliées entre elles par des fils métalliques et les deux godets à mercure, sont traversées par les courants tertiaires. L'expérimentation conduit aux mêmes conséquences.

Ce procédé s'appliquerait évidemment aux courants d'induction d'un ordre plus élevé. Il n'est pas inutile de faire remarquer ici que des courants tertiaires ne donnant pas au galvanomètre de déviations appréciables, agissent très-vivement sur eux-mêmes, soit par attraction, soit par répulsion.

Action du courant inducteur sur le courant induit.

Si l'on complète le circuit formé par la spirale mobile à l'aide d'un fil métallique dont les extrémités plongent dans les cuvettes M et N, et que la spirale voisine S′ reçoive le courant de la pile alternativement transmis et arrêté par une roue dentée, le circuit mobile est énergiquement repoussé, bien qu'il soit parcouru par les deux courants directs et inverses. On serait porté à conclure de ce fait, que le courant inducteur agit par répulsion sur les deux courants induits. Pour décider la question, on relie les deux godets aux ressorts de la deuxième roue, de manière à ne laisser passer qu'un seul des courants induits. Il y a répulsion quand le courant inverse passe; attraction au contraire, quand c'est le courant direct. Mais la torsion qui mesure ces deux effets est bien plus grande pour la répulsion que pour l'attraction : ce qui explique le résultat de l'expérience précédente.

En faisant varier l'intensité de l'inducteur, l'attraction et la répulsion varient suivant une loi beaucoup plus rapide, et l'on observe que cette loi est la même dans les deux cas; car le rapport des deux angles de torsion qui mesurent l'attraction et la répulsion reste sensiblement le même, quelle que soit l'intensité du courant primaire.

Les conséquences auxquelles semblent conduire ces phé-

nomènes sont en opposition avec tout ce que l'on sait déjà sur l'intensité relative des courants directs et inverses. D'après M. Henry, ces deux courants, donnant au galvanomètre des déviations égales, résultent d'une même quantité de mouvement électrique; et si le courant direct est supérieur à l'inverse dans la production des effets magnétiques ou physiologiques, cela ne tient qu'à sa plus courte durée qui doit augmenter sa tension, c'est-à-dire sa puissance de propagation. Avec la balance électrodynamique, au contraire, le courant direct paraît inférieur en intensité au courant inverse; mais la contradiction n'est qu'apparente. Pour le montrer, on n'a qu'à faire réagir un courant continu sur l'un des courants induits ou sur tous les deux à la fois. On emploie pour cela quatre spirales dont la disposition relative est facile à comprendre. La spirale induite superposée à l'inductrice est liée par ces deux extrémités aux cuvettes qui représentent celles du circuit mobile, et l'intercalation de la deuxième roue permet d'arrêter l'un des deux courants secondaires; la quatrième spirale, traversée par un courant continu, est disposée parallèlement à celle du levier. Quand les deux courants direct et inverse passent à la fois, l'action est nulle: ce qui confirme les conséquences déjà tirées de l'égalité des déviations galvanométriques; quand ils passent isolément, il y a attraction ou répulsion, et, pour les deux, l'angle de torsion qui ramène le levier à sa position primitive reste le même.

Il est aisé de se rendre compte de la différence d'action du courant inducteur, suivant qu'elle s'exerce sur le courant direct ou sur l'inverse, en s'étayant de considérations analogues à celles que M. Henry a fait valoir pour expliquer certaines particularités de l'induction.

Représentons par AB, *fig.* 3, la courbe des intensités du courant inducteur commençant, et par CD celle du courant finissant; BC correspondant à l'intensité constante du courant une fois établi. Les intensités variables des cou-

rants direct et inverse pourront être de même représentées par les ordonnées successives de deux courbes telles que AGH et FIK. Les sommets de ces deux courbes, dont les ordonnées représentent les intensités maxima des deux courants induits, devront aboutir aux points B et D de la courbe supérieure. Il est, en effet, naturel d'admettre que le courant inverse croît jusqu'au moment où l'inducteur cesse lui-même de croître, et que le courant direct atteint aussi son maximum quand l'inducteur devient nul. Dès lors, l'action du courant inducteur sur l'inverse s'exercera, comme l'indique la figure, pendant le temps AH, et à chaque instant sera proportionnelle au produit des deux ordonnées correspondantes; la plus grande valeur de ce produit est BE $\times$ GH. L'action sur le courant direct ne s'exercera que pendant le temps FD, c'est-à-dire pendant la moitié du temps que dure ce dernier courant, et le maximum du produit auquel cette action est proportionnelle aura une valeur telle que RM $\times$ RL, valeur évidemment inférieure à la précédente. Il s'ensuit donc que la somme des impulsions imprimées au courant inverse doit être bien supérieure à celle des impulsions reçues par le courant direct. Ajoutons enfin que cette explication rationnelle vient à l'appui de l'opinion de M. Henry sur la variation graduelle de l'intensité du courant, à l'établissement et à la rupture du circuit, et lui donne le caractère d'une vérité démontrée.

L'action d'un courant constant engendré par un couple Daniell sur l'un des courants secondaires varie très-sensiblement en raison directe de l'intensité du courant inducteur. C'est une confirmation nouvelle de la loi démontrée par M. Abria, au moyen de l'aimantation des aiguilles, savoir, qu'il existe un rapport constant entre l'intensité du courant inducteur et celle du courant induit. Voici les nombres que j'ai obtenus avec des instruments très-imparfaits et en opérant sur le courant direct :

INTENSITÉ du courant inducteur.	ANGLE DE TORSION faisant équilibre a la répulsion.	RAPPORT de la torsion à l'intensité.
0,30	220°	7,33
0,44	337	7,65
0,75	575	7,8
0,82	640	7,8
0,98	795	8,0

La rotation du commutateur était maintenue aussi constante que possible, et l'intensité de l'inducteur mesurée avec la boussole des tangentes. Dans cette expérience comme dans les précédentes, le levier de la balance était maintenu sensiblement perpendiculaire au méridien magnétique. Les angles de torsion consignés ci-dessus comprennent aussi l'angle de torsion qui servait de mesure à l'action terrestre, et qui, du reste, pour les plus grandes intensités, ne dépassait pas 20 degrés.

La mesure de l'attraction ou de la répulsion qu'un courant continu constant exerce sur le courant secondaire rend possible l'étude des lois de l'induction, et paraît promettre de meilleurs résultats que la magnétisation des aiguilles.

Action du courant secondaire sur le courant tertiaire.

Le courant secondaire peut agir également sur le courant tertiaire. On complète le circuit mobile avec un fil plongeant dans les deux cuvettes, et l'on fait passer dans la spirale voisine l'un des courants secondaires, ou les deux à la fois. Il y a toujours répulsion; la torsion qui fait équilibre à la répulsion est sensiblement la même pour le courant direct et pour l'inverse.

L'action est, au contraire, nulle, si le courant tertiaire traversant la spirale mobile, celle-ci est soumise à l'influence d'un courant continu d'une grande intensité.

Cette dernière expérience confirme l'opinion de M. Henry sur la constitution des courants tertiaires. Chaque courant tertiaire doit être formé par deux courants inverses de même quantité, et un courant du $n^{ième}$ ordre par $2^{(n-2)}$ courants alternativement contraires.

Il est alors facile d'expliquer la répulsion exercée sur le courant tertiaire par le courant secondaire.

Soit ABC, *fig.* 4, la courbe des intensités successives du courant secondaire; les intensités correspondantes des deux parties du courant tertiaire auquel il donne naissance pourront être représentées de même par les ordonnées des deux courbes ANE, EFG. La répulsion du courant secondaire sur la partie du courant tertiaire ANE se produit pendant le temps AE; elle est à chaque instant proportionnelle au produit de deux ordonnées contiguës dont le maximum sera, par exemple, ML $\times$ MN.

L'action attractive exercée sur la seconde partie du courant tertiaire EFG n'aura lieu que pendant le temps EC, et la plus grande valeur du produit auquel elle est proportionnelle sera inférieure au maximum précédent. La répulsion devra donc l'emporter sur l'attraction : c'est ce que prouve l'expérience.

Les attractions et répulsions mutuelles des courants d'induction manifestées de la manière précédente ne suffiraient pas sans doute pour établir que l'action mutuelle de deux éléments doit se représenter par l'expression analytique qui convient à deux éléments de courants continus. Mais on est conduit à ce résultat en faisant passer un courant secondaire électrovoltaïque ou électromagnétique à travers un petit solénoïde, *fig.* 5, suspendu comme la spirale, à l'aide d'un fil de cocon. L'action terrestre le dirige, et les pôles des aimants ou des solénoïdes, traversés par des courants continus, attirent et repoussent ses extrémités à la manière ordinaire. Avec un courant tertiaire l'effet est nul.

J'ai essayé d'opérer avec le courant de la machine électrique et ceux de la batterie. En faisant passer le courant

de la machine à travers les deux spirales voisines, tantôt dans le même sens et tantôt en sens inverse, on observe toujours une attraction qui persiste, alors que le courant ne passe plus. Elle résulte sans doute de l'excès de tension de la spirale immédiatement unie au conducteur; excès en vertu duquel il y a accumulation de fluides contraires sur le vernis des deux spirales. On n'obtient aucun résultat appréciable avec le courant de la batterie, alors qu'on multiplie rapidement les décharges au moyen d'un certain nombre de condensateurs préalablement chargés.

RECHERCHES CRISTALLOGRAPHIQUES;

Par M. J. NICKLÈS.

Le système du prisme à base carrée paraît peu riche en substances organiques; du moins ne connaît-on, jusqu'à ce jour, que fort peu de ces dernières qui soient dans ce cas. Par contre, ces substances s'accumulent dans les deux systèmes avoisinants. Le prisme droit rhomboïdal en paraît surtout favorisé; car sur un corps organique qui cristallise dans le prisme à base carrée, on en compte bien soixante dans le prisme rhomboïdal droit. Le cube en renferme moins que ce dernier, mais bien plus que le premier. Il semblerait, d'après cela, que, relativement aux systèmes dont les axes sont perpendiculaires entre eux, les substances organiques font une sorte de choix à l'avantage du cube et du prisme rhomboïdal, et au détriment du prisme à base carrée qui sert, par la nature de ses axes, de transition entre les deux autres systèmes.

Mais on sait combien les produits artificiels laissent à désirer sous le point de vue cristallographique. Les minéraux, mieux étudiés sous ce rapport, offrent une proportion tout autre. On voit, dans le *Traité de Minéralogie* de M. Dufrénoy, tome II, pages 45 et suivantes, qu'on connaît en ce

moment cent vingt et un minéraux cristallisant dans le cube; quarante-neuf dans le prisme à base carrée, et quatre-vingt-douze dans le prisme droit rhomboïdal. Évidemment, la différence est moindre; et sans établir, pour le moment, un parallèle entre les cristaux artificiels et ceux que nous offre la nature, on peut espérer que la disproportion que nous avons signalée plus haut disparaîtra à mesure que la cristallographie cessera de s'occuper trop exclusivement des minéraux.

On peut en voir un indice dans les quatre substances qui font l'objet de cette Note. Deux d'entre elles appartiennent au prisme à base carrée, et je dois à MM. Dumas et Malaguti d'avoir pu les examiner. Ces deux corps sont le chlorure de chloroxéthose (éther perchloré) et le bromure de chloroxéthose. Tous les deux ont été préparés par M. Malaguti, et puisés dans la riche collection de M. Dumas.

Leur isomorphisme se déduit à priori de leur composition; en effet:

Le chlorure de chloroxéthose est égal à... C^4Cl^5O;
Le bromure de chloroxéthose, à...... $C^4 \left.\begin{matrix} Cl^3 \\ Br^2 \end{matrix}\right\} O$.

Il est d'ailleurs parfaitement d'accord avec leurs propriétés.

Ils se présentent tous les deux en octaèdres obtus, très-limpides, transparents, modifiés quelquefois au sommet par la face terminale $\infty a : \infty a : c$; ils se clivent tous les deux parallèlement à la base. Le clivage est plus facile avec le premier qu'avec le second.

Les angles déduits d'un grand nombre de mesures sont les suivants:

	Chlorure de chloroxéthose.	Bromure de chloroxéthose.
	° ′	° ′
Angles des deux faces contiguës au sommet.	110.38	110.50
Angles des deux faces contiguës à la base..	106.44	106.49
Angles des deux faces opposées au sommet.	73.41	73.48
Angles des deux faces opposées à la base...	68.57	68.25
Inclinaison de la face terminale sur une des faces de l'octaèdre..................	126.41	

Ces nombres font voir que l'octaèdre est obtus, et que le rapport de la hauteur à l'une des arêtes de la base est :: 4 : 3.

Cette forme est, comme on voit, très-rapprochée de l'octaèdre régulier. On comprend donc pourquoi les ouvrages citent généralement ces cristaux comme des octaèdres réguliers. De prime abord, on les considérerait comme tels; mais observés entre deux tourmalines, ils donnent des traces non équivoques de polarisation.

Obtenu par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther, l'éther perchloré ne se présente qu'en fragments d'octaèdres ordinairement basés, et que le moindre choc brise en lames parallèles à la base. Ses angles diffèrent généralement de quelques minutes de ceux de l'éther qui a été obtenu par cristallisation lente.

Bromure de chloréthose.

Les analogies que, dans son beau Mémoire sur les éthers chlorés, M. Malaguti a signalées entre ce corps, le perchlorure de carbone et l'éther perchloré, étaient de nature à faire espérer qu'elles se retrouveraient dans leurs formes cristallines. Il n'en est rien pourtant : le bromure de chloréthose cristallise en prismes droits rectangulaires, *Pl. I, fig.* 1. Il est au perchlorure de carbone (chlorure de chloréthose) ce qu'est le bromure de chloroxéthose à l'éther perchloré.

M. Laurent a décrit depuis longtemps la forme cristalline du perchlorure de carbone. Il a trouvé les axes suivants :

$$a : b : c = 1 : 0,564 : 0,3182$$

déduits des angles A : M = 150,30′,
A : B = 119.30′.

Le bromure de chloréthose possède la même forme et les mêmes angles.

Acide chlorosuccique.

Cet acide, découvert et préparé par M. Malaguti, a également été puisé dans la collection de M. Dumas. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique, et constitue des prismes allongés, *fig.* 2, assez limpides, mais peu réfléchissants; ses faces sont ondulées.

Les mesures que j'ai pu prendre me paraissent insuffisantes pour en déterminer les axes et leur inclinaison. Néanmoins je crois devoir donner les valeurs trouvées sur une moyenne de beaucoup de déterminations :

n	:	*n* par derrière	=	39°.42',
n	:	M	=	110.45,
P	:	P' par derrière	=	93.29,
P	:	P'	=	86.30,
n	:	P	=	129 51,
n	:	P'	=	130.42.

SUR LES MONOHYDRATES CRISTALLISÉS DE ZINC ET DE CADMIUM;

PAR M. J. NICKLÈS.

Il existe un minéral connu sous le nom de *zinc hydraté cuprifère*, qui renferme de l'hydrate de zinc, de l'hydrate de cuivre, et qui possède les clivages du prisme droit rhomboïdal. Curieux de connaître les rapports qu'il peut avoir avec le monohydrate de zinc artificiel, je me suis préparé ce dernier pour en examiner la forme cristalline.

Runge, le premier, a observé la formation de l'hydrate de zinc cristallisé, dans une pile dont les éléments, fer et zinc, plongeaient dans l'ammoniaque, la potasse ou la soude. Schindler en a déterminé la composition; il l'a trouvé formé de

ZnO.............	81,62
HO..............	18,36
	99,98

Ces nombres s'accordent avec le calcul, qui exige :

ZnO...	81,71
HO	18,29
	100,00

Deux dosages m'ont fourni sensiblement les mêmes nombres.

Le procédé recommandé par M. Runge est fort simple : il suffit d'introduire du fer et du zinc dans un flacon contenant de la potasse ou de l'ammoniaque ; au bout de quelque temps, il se dépose sur les parois du flacon de petits cristaux de monohydrate. Il se dégage en même temps de l'hydrogène très-pur.

Cet hydrate constitue des prismes très-limpides, cristallisant dans le système du prisme rhomboïdal droit. Préparés avec le zinc du commerce, ces cristaux renferment fréquemment un noyau noir provenant des impuretés du zinc employé. Ce noyau nuit à leur limpidité, mais il en rend les faces plus réfléchissantes.

Ces prismes, *Pl. I, fig.* 3, sont presque toujours modifiés de la même manière : leur sommet est terminé par un biseau parallèle au grand axe horizontal, et les arêtes latérales sont généralement tronquées par une face terminale. Cette modification est constante sur les arêtes qui limitent le grand axe ; elle est moins fréquente sur les autres arêtes.

Les mesures ont été répétées sur un grand nombre d'échantillons (1) :

n : *n*	par derrière	= 120° 41′,
h : *h*		= 117.44,
h : *h*		= 62.23,
n : *m*		= 120.41,
h : T		= 122.53.

(1) Il n'est pas rare de trouver parmi ces cristaux des angles qui diffèrent de 1 degré et même de 2 degrés de ceux que nous donnons ici. Ayant re-

Ces données conduisent aux axes suivants :

$$a : b : c = 0,593 : 0,645 : 1.$$

D'après la notation de Naumann, les faces se désignent donc :

$$h = \infty P,$$
$$M = \infty \breve{P} \infty,$$
$$T = \infty \bar{P} \infty,$$
$$n = \bar{P} \infty.$$

On voit que ces cristaux appartiennent au même système que l'hydrate de zinc et de cuivre des minéralogistes.

Dans le courant de la préparation, j'ai fait quelques petites observations que je crois devoir transcrire ici :

Le zinc laminé du commerce s'attaque plus facilement que le même métal fondu. Du zinc fondu a été introduit dans de l'ammoniaque, avec du fer et une autre portion du même zinc laminé. Celui-ci était dissous au bout de peu de temps ; le zinc fondu, au contraire, était à peine attaqué. Si l'on se rappelle que le zinc laminé est plus dense que le même métal fondu, cette différence de solubilité d'une même qualité de métal paraît assez singulière ; mais elle s'explique aisément, si l'on a égard à la texture de ces deux espèces de zinc. En effet, fondu et refroidi, le zinc possède une structure cristalline, qu'il perd complétement par le laminage ; et l'on sait qu'en général, les substances cristallisées se dissolvent moins bien que les mêmes substances à l'état amorphe.

L'état du fer qu'on emploie influe également sur l'énergie de la réaction. Mais ici c'est, au contraire, le métal le moins dense qui agit le mieux. Le fer en tournure favorise la réaction, le fer laminé ou forgé la retarde. Dans le premier cas, le métal n'a pas perdu sa structure cristalline ;

---

marqué la même variation dans d'autres cristaux, j'aurai occasion de revenir sur cette circonstance.

dans le second, toute cristallisation est détruite. D'ailleurs, l'homogénéité de la surface doit diminuer également l'influence du fer laminé.

On voit que cette opposition d'effets est subordonnée au rôle que le métal doit jouer dans la réaction; car le zinc seul se dissout, le fer se borne à servir de pôle négatif.

La vivacité de la réaction se mesure, au reste, sur l'hydrogène qui se dégage. Le dégagement est abondant avec l'ammoniaque, la potasse ou la soude, quand on se sert de zinc laminé et de fer en tournure; il est, au contraire, plus ou moins lent, suivant qu'on varie ces conditions : 1 partie de tournure de fer, 3 parties de zinc laminé et 300 centimètres cubes d'ammoniaque liquide, ont donné des cristaux au bout de dix jours. Le fer ne se dissolvant pas, son action se maintient toujours, et l'on n'a qu'à remplacer de temps en temps le zinc qui a disparu.

Les cristaux se déposent partout où il y a des aspérités. Ils sont très-petits si la réaction est rapide; mais pour peu qu'elle soit lente, ils deviennent fort nets. Ils sont toujours très-miroitants quand ils ont été obtenus avec l'ammoniaque. Préparés à l'aide de la potasse ou de la soude, ils sont complétement opaques : c'est que l'hydrate de zinc se décompose en majeure partie dans ces dissolutions, et il se dépose ainsi un magma qui ne renferme que peu de cristaux.

Une expérience dans laquelle le fer a été remplacé par du plomb du commerce a donné, au bout de quatre mois, d'assez gros cristaux, relativement aux quelques centimètres cubes d'ammoniaque employés.

Dans une autre expérience commencée le même jour, on s'est servi d'ammoniaque, de cuivre en tournure et de zinc laminé. Au bout de quatre mois, il y avait dans le ballon de gros prismes implantés sur les aspérités du cuivre. Il faut remarquer que, pendant tout ce temps, l'ammoniaque n'a pas bleui, et pourtant on a eu soin de lui laisser

le contact de l'air. Je me suis, du reste, assuré qu'en général, l'ammoniaque ne bleuit pas à l'air dans cette circonstance, si les deux métaux sont complétement immergés.

Ce fait est tellement simple, qu'il faut s'étonner qu'il n'ait été signalé depuis longtemps; du reste, il rentre immédiatement dans la série d'observations que Davy a faites sur l'influence que les dissolutions salines exercent sur le cuivre. Ce métal, en effet, ne peut être attaqué par l'oxygène, du moment qu'il se trouve en présence d'un corps métallique plus électronégatif que lui, dans le milieu que l'on considère. Cela est si vrai, que, si au lieu de zinc, on prend du fer, de l'étain, des métaux, enfin, qui jouent dans l'ammoniaque le rôle d'élément électronégatif, par rapport au cuivre, la liqueur ammoniacale bleuit à l'air pour le moins aussi rapidement que si l'on emploie le cuivre seul.

Il n'en est plus de même si l'on plonge le cuivre dans une dissolution de zincate d'ammoniaque au contact de l'air et à l'abri du zinc métallique. Le liquide, il est vrai, ne se colore qu'au bout de quelques heures; mais, au bout de vingt-quatre heures, on y remarque de petits cristaux d'hydrate de zinc (1).

Le zinc a donc été remplacé par le cuivre; si maintenant on agite cette dissolution ammoniacale de cuivre avec le zinc, ce métal, conformément à sa plus grande affinité pour l'oxygène, déplacera le cuivre à son tour. Ce dernier se précipite sur le zinc sous forme de poudre très-ténue, et, au bout de peu de temps, la liqueur ne noircit plus par l'hydrogène sulfuré.

Il y a donc là un exemple d'affinité réciproque qui est digne d'attention et dont l'analyse chimique pourra tirer

(1) Si l'on s'arrange de manière à ne pas immerger tout le cuivre, afin de favoriser l'absorption de l'oxygène, la précipitation est bien plus rapide et plus abondante; le monohydrate se dépose en poudre grenue, mêlée de quelques rares cristaux.

tincts; ils rappellent en tout point la forme de la pyrite de fer et du cobalt gris.

Cet exemple de dimorphisme n'est pas unique parmi les métaux. M. Miller, qui a examiné la forme cristalline de l'étain, a fait voir qu'il cristallise dans le système du prisme à base carrée. M. Frankenheim a observé le même métal cristallisé en cubes; et, tout récemment, M. G. Rose (*Annales de Poggendorff*, tome LV, page 329) a annoncé que le platine et l'iridium sont isodimorphes; ils cristallisent tous les deux dans le système rhomboédrique et le système cubique.

D'après cela, il ne serait pas étonnant de voir un jour l'antimoine et l'arsenic subir la loi commune, et rentrer dans le système régulier qui paraît réellement appartenir à tous les métaux.

RECHERCHES SUR LA BILE DE PORC;

PAR MM. A. STRECKER ET CH. GUNDELACH.

La bile de bœuf est, pour ainsi dire, la seule qui ait été le sujet de recherches sérieuses et répétées, et l'on admettait généralement que la bile des autres animaux se comportait d'une manière analogue. Il est connu que l'acide acétique, ou les acides minéraux très-étendus d'eau, ne produisent point de précipité dans la bile de bœuf, après en avoir séparé la matière muqueuse; mais que l'acétate de plomb neutre y produit un précipité abondant, et qu'en ajoutant ensuite, soit de l'ammoniaque, soit de l'acétate de plomb tribasique, on obtient de nouveau un précipité, et que le liquide séparé de ce dernier précipité retient encore une partie de la bile en dissolution.

Ces précipités sont, d'après M. Liebig, principalement

du bilate de plomb (choléate plombique de Demarçay) mélangé avec du chlorure et sulfate plombique. Le bilate de plomb se dissout facilement dans l'acide acétique, et il n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, surtout si celle-ci contient des acétates en dissolution. Ces propriétés expliquent parfaitement pourquoi l'acétate de plomb neutre, et même l'acétate tribasique, ne précipitent pas entièrement la bile de bœuf. L'acide bilique (choléique) de cette bile est soluble dans l'eau, et les acides étendus d'eau ne la précipitent donc pas; il est peu soluble dans les acides minéraux un peu concentrés, et ces derniers le précipitent. Quoique ce qui précède donne l'explication de tous les phénomènes que la bile présente avec les différents réactifs, M. Berzelius croit cependant devoir persister dans sa théorie sur la constitution de la bile, selon laquelle la substance essentielle, la biline, est un corps indifférent, se combinant aussi bien avec les acides qu'avec les bases. La biline se décompose très-facilement, et donne pour produit final de l'acide cholique, de l'acide fellique, de la dyslisine, de la taurine et de l'ammoniaque. Les acides cholique et fellique se combinent avec la biline, et donnent naissance aux acides bilifellique et bilicholique, qui forment plusieurs séries d'acides, selon la quantité de biline qu'ils contiennent. La biline elle-même ne peut être obtenue pure, parce qu'en évaporant une dissolution de cette substance, il y a déjà décomposition et formation des produits mentionnés. Il est de même presque impossible de préparer les acides cholique et fellique à l'état de pureté; leurs réactions et propriétés sont si analogues, qu'il n'existe pas de méthode rationnelle de séparer ces substances.

On peut admettre presque avec une entière certitude, que la bile de tous les mammifères joue le même rôle dans l'acte de la digestion, et que la bile de cette grande classe d'animaux doit avoir une composition analogue. La solubi-

lité de l'acide choléique de la bile de bœuf a toujours été un grand obstacle à la recherche de la composition de cet acide; et l'idée de répéter ces expériences avec une autre bile devait donc se présenter facilement.

M. Thenard a démontré (1) que la bile de porc est précipitée par l'acide acétique, et qu'elle est principalement formée de résine (acide choloïdique). Gorup Besaney (2) s'est récemment occupé de la constitution de la bile de porc, et il a conclu de ses expériences que l'acide de cette bile est de l'acide choloïdique.

Le fait important, qu'il existe une bile exempte de soufre et d'azote, demandait cependant une confirmation, et nous entreprîmes dans ce but, sous la direction de M. Liebig, les recherches sur la bile de porc que nous avons eu l'honneur de présenter à l'Académie.

La bile de porc est un liquide visqueux d'une couleur jaunâtre tirant sur le brun; sa saveur est d'abord douceâtre, puis extrêmement amère. Le papier de tournesol y démontre une réaction très-faiblement alcaline, qu'on n'observe qu'avec du papier très-peu coloré. Si l'on chauffe dans la bile fraîche du papier de tournesol, celui-ci ne tarde pas à être entièrement décoloré. En distillant la bile sortant de la vésicule biliaire, au bain de chlorure calcique à 105 degrés centigrades, on obtient pour produit de distillation un liquide laiteux d'une odeur repoussante. Ce liquide a une réaction alcaline; il contient de l'ammoniaque et une très-petite quantité d'une substance grasse volatile, qu'on enlève avec de l'éther. En évaporant alors l'éther à l'air, cette substance reste, et son odeur rappelle parfaitement l'odeur du porc. Si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique au liquide aqueux; en l'évaporant ensuite et dissolvant le résidu dans l'alcool, on obtient

(1) *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil*, tome I, page 23.

(2) *Revue scientifique*, tome XXVIII, page 52.

par le chlorure platinique un précipité de chlorure platinico-ammonique.

En évaporant la bile au bain-marie à siccité, on obtient un résidu gluant qui se dessèche très-difficilement; en remuant presque constamment, on y parvient plus vite, et, après le refroidissement, la bile peut être facilement pulvérisée.

Une expérience quantitative donnait, lorsque la bile ne perdait plus de son poids au bain-marie :

I. 41^{gr},950 de bile fraîche ont donné 4,837 de bile sèche égalant 11,8 pour 100.

II. 82^{gr},795 de bile fraîche ont donné 8,788 de bile sèche égalant 10,6 pour 100.

La bile de porc contient donc, en moyenne, 88,8 pour 100 d'eau, tandis que la bile de bœuf en contient 92 à 93.

La bile sèche, et réduite en poudre, fut traitée à froid par l'alcool absolu; les matières insolubles, mises sur le filtre et lavées à plusieurs reprises avec l'alcool.

82^{gr},795 de bile brute donnèrent 0,473 de résidu égalant 0,56 pour 100, qui consistait principalement en mucus coagulé.

La dissolution alcoolique, d'une couleur brunâtre, fut concentrée au bain-marie, et abandonnée alors pendant quelque temps à un froid assez intense. La majeure partie du sel marin contenu dans la bile cristallisait en cubes incolores, et le liquide séparé de ces cristaux, après l'avoir étendu d'alcool absolu, fut traité par le charbon animal obtenu du sang. Le liquide fut ensuite filtré après une digestion à une douce chaleur, et mélangé avec de l'éther, qui précipitait une masse sirupeuse. On ajoute de l'éther aussi longtemps que le liquide en est troublé; on le laisse alors déposer, et l'on sépare le liquide du précipité, que l'on a soin de laver à plusieurs reprises avec de nouvelles quantités d'éther. En distillant l'éther et la majeure partie de

l'alcool, on obtient, en abandonnant le liquide à l'évaporation à l'air pendant plusieurs jours, des cristaux de cholestérine, que l'on purifie facilement par une seconde cristallisation dans l'alcool. L'alcool contient alors les matières grasses de la bile, et une petite quantité d'une substance identique avec celle précipitée par l'éther de la dissolution alcoolique de la bile. Ce liquide alcoolique contient principalement du margarate et de l'oléate de glycérine.

La matière précipitée par l'éther est d'une couleur jaunâtre, et presque entièrement formée d'un sel à base de soude, d'un acide organique que nous désignerons sous le nom d'*acide hyocholéique* (de υσ, υοσ, porc, et χολη, bile). Pour séparer le sel marin et la matière colorante que cette substance contient encore, nous la dissolvons une seconde fois, à froid, dans l'alcool absolu ; nous mêlons le liquide avec du charbon de sang, et nous le précipitons par l'éther. Chaque nouvelle portion d'éther que l'on ajoute pour purifier la matière précipitée dissout une partie de la matière colorante; mais nous ne sommes pas parvenus à l'enlever entièrementde cette manière.

La dissolution alcoolique de 82^{gr},795 de bile, une fois précipitée par l'éther, après la séparation de la matière muqueuse, et sans décolorer le liquide, nous a donné :

6^{gr},570 de précipité séché à 100 degrés, égalant 7,9 pour 100 de la bile fraîche, ou 74,8 pour 100 de la bile desséchée.

Il est donc évident que cette matière est la substance principale de la bile. Les essais donnent les nombres suivants :

Substance insoluble dans l'alcool (mat. muqueuse)..	5,4 p. 100
Substance précipitée par l'éther (hyocholéate sodique).	74,8
Graisses, cholestérine et peu d'hyocholéate sodique.	19,8
	100,0

La substance de la bile précipitée par l'éther, comme

nous l'avons indiqué, fut séchée au bain-marie, et ensuite dans une étuve, à 110 degrés centigrades. Elle fond d'abord, se boursoufle à cause des vapeurs alcooliques qui s'échappent, se solidifie alors peu à peu, et se laisse ensuite réduire en poudre. Cette poudre est assez blanche; elle ne devient pas humide à l'air, et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. Ces dissolutions ont une réaction très-faiblement acide; la saveur est d'abord douceâtre, puis très-amère. La dissolution aqueuse est précipitée par les acides organiques étendus d'eau, par l'acide tartrique, l'acide acétique, etc., comme par les acides minéraux. Il se forme un précipité poisseux, blanc ou un peu jaunâtre, d'acide hyocholéique. Ce précipité fond dans le liquide bouillant, et les acides nitrique et sulfurique un peu concentrés le dissolvent; il est très-soluble dans l'alcool, et l'eau le précipite de cette dissolution. La dissolution alcoolique a une réaction acide, comme le précipité même, en l'humectant avec l'eau, parce qu'il n'est pas entièrement insoluble dans ce véhicule.

Après la précipitation de la bile par un acide, le liquide ne contient plus qu'une très-petite quantité de matières organiques. Après l'évaporation, on obtient les sels à base de soude des acides employés à la précipitation, et de petites quantités de sels de potasse et d'ammoniaque.

Une dissolution aqueuse de la bile, aussi pure qu'on peut l'obtenir d'après la méthode indiquée, donne les réactions suivantes:

Le chlorure calcique produit un précipité floconneux qui est soluble dans beaucoup d'eau bouillante, et qui reparaît après le refroidissement du liquide.

Les dissolutions de chlorure barytique et de sulfate magnésique se comportent comme le chlorure calcique.

Le chlorure ferrique donne un précipité floconneux jaunâtre, qui se colore en brun rougeâtre par l'ébullition.

Les sels de cuivre donnent des précipités bleuâtres.

Le chlorure mercurique produit un précipité blanc qui se dépose en flocons après l'ébullition.

L'acétate de plomb neutre donne un précipité blanc floconneux qui se ramollit à l'ébullition. Le liquide a une réaction acide; en ajoutant de l'ammoniaque, on obtient de nouveau un précipité, dont une partie reste dissoute dans l'eau.

Le chlorure stannique et le sulfate manganeux donnent des précipités blancs et floconneux.

Le nitrate d'argent donne un précipité blanc gélatineux que l'on peut faire bouillir sans qu'il se colore, tant qu'il n'y a pas d'excès de nitrate d'argent dans le liquide.

Une dissolution alcoolique peu concentrée de la substance principale de la bile ne donne point de précipités avec les réactifs précédents.

En versant par goutte une dissolution concentrée d'un sel alcalin, soit les dissolutions des chlorures, sulfates ou carbonates potassique, sodique ou ammonique, soit encore de la potasse ou soude caustique, dans la dissolution de la bile purifiée, et même dans la bile brute, on obtient un précipité qui se redissout au commencement, mais qui reste lorsqu'on a ajouté une certaine quantité de dissolutions salines. La matière colorante de la bile reste en dissolution, et le précipité est incolore et floconneux. Les précipités obtenus de cette manière avec les dissolutions des sels de potasse et de soude ne présentent aucune trace de cristallisation sous le microscope; mais le précipité obtenu avec un sel d'ammoniaque est composé d'aiguilles microscopiques. Ces précipités contiennent toujours l'alcali dont on s'est servi pour la précipitation, et ils se dissolvent presque entièrement en portant le liquide à l'ébullition, et ils reparaissent après le refroidissement du liquide. Le sel que l'on obtient de cette manière par le chlorure ammonique ne contenait que des traces de cendres.

Composition de la bile.

La bile, précipitée par l'éther de la dissolution alcoolique avec les précautions que nous avons indiquées, nous a donné, en la brûlant avec le chromate plombique, les résultats suivants :

I. $0^{gr},5408$ de matière ont donné 1,2725 d'acide carbonique et 0,4265 d'eau.

II. $0^{gr},5488$ de matière d'une autre préparation ont donné 1,2970 d'acide carbonique et 0,4320 d'eau.

III. $0^{gr},4018$ de matière ont donné 0,9525 d'acide carbonique et 0,3168 d'eau.

Brûlée dans un creuset de platine :

I. $1^{gr},0420$ de matière ont laissé 0,1190 de cendres égalant 11,4 pour 100.

II. $1^{gr},0540$ de matière ont laissé 0,1225 de cendres égalant 11,6 pour 100.

La cendre est formée de carbonate sodique avec de très-petites quantités de chlorure sodique, de traces de phosphate de chaux, de magnésie, de manganèse, de traces de potasse et d'acide sulfurique. Pour déterminer la quantité de chlorure sodique, nous préférâmes prendre la bile purifiée, craignant que, par la combustion, une petite quantité de sel marin ne fût volatilisée. Nous dissolvîmes, à cet effet, la bile dans l'alcool, et ajoutâmes un peu d'acide nitrique, puis une dissolution de nitrate d'argent. La substance qui nous servit à l'analyse n° III donnait de $0^{gr},6865$ de matière à 0,009 de chlorure argentique égalant 0,45 pour 100 de chlorure sodique. La substance d'une autre préparation donnait, pour $1^{gr},054$ de matière, 0,0110 de chlorure argentique égalant 0,48 pour 100 de chlorure sodique.

La quantité de soufre contenue dans la bile de porc est extrêmement petite.

$0^{gr},750$ de matière brûlée avec de la potasse caustique et du salpêtre ont donné 0,024 de sulfate de baryte égalant 0,47 pour 100 de soufre.

Ce soufre provient de l'acide sulfurique contenu dans la bile précipitée par l'éther, et il ne peut donc pas être considéré comme partie constituante de la bile que nous avons analysée. Cette opinion est fondée sur ce qu'en ajoutant à la dissolution alcoolique de la bile du chlorure barytique, le liquide se trouble et l'acide azotique ne dissout pas ce précipité : il y a donc formation de sulfate de baryte.

Pour déterminer l'azote, nous avons suivi la méthode de MM. Varrentrapp et Will. Nous faisons cependant observer qu'en déterminant d'après cette méthode l'azote de substance aussi riche en carbone que la bile, il est impossible d'éviter que l'acide chlorhydrique ne se charge de substance huileuse qui réduit ensuite pendant l'évaporation un peu de chlorure platinique ; et, en calculant alors l'azote d'après le platine, on doit nécessairement trouver un petit excès qui dépasse souvent $\frac{1}{2}$ pour 100. Dans les analyses suivantes, nous avons autant que possible évité cet inconvénient en filtrant l'acide chlorhydrique, et faisant bouillir ensuite le liquide filtré pendant quelques secondes :

I. $0^{gr},5630$ de matière ont donné 0,1356 de platine.

II. $0^{gr},6760$ de matière ont donné 0,1577 de platine.

Ces analyses donnent les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Carbone	64,17	64,45	64,65
Hydrogène ..	8,76	8,75	8,76
Azote.......	3,21	3,42	»
Oxygène	»	»	»
Cendres	11,66	11,40	»

En déduisant de la cendre la quantité de sel marin trouvée (1,5 pour 100 pour l'analyse n° I, et 0,5 pour 100 pour

l'analyse n° II), on trouve :

Carbone	65,1
Hydrogène	8,9
Azote..........	3,3
Oxygène	16,6
Oxyde sodique ..	6,1
	100,0

Nous pensons que les expériences citées prouvent suffisamment que la bile de porc, en ne tenant pas compte de la matière muqueuse, des graisses, de la cholestérine et des matières colorantes, contient un sel à base de soude d'un acide particulier, et nous dirigeâmes nos investigations de préférence à rechercher la constitution de cet acide.

Comme la bile est un mélange de sels à base de soude, de potasse et d'ammoniaque, et comme tous nos essais pour décolorer la bile par le charbon de sang et par l'éther sont restés infructueux, nous devions avant tout chercher une autre méthode pour la préparation des sels de l'acide hyocholéique. Après de nombreux essais, nous avons été conduits à la préparation simple et facile de l'hyocholéate sodique, que nous allons décrire en peu de mots.

Hyocholéate sodique.

Nous ajoutons à la bile sortant de la vésicule, du sulfate sodique cristallisé, et nous mettons ce mélange pendant plusieurs heures au bain de sable. A mesure que le sulfate sodique se dissout, l'hyocholéate sodique se précipite avec la matière muqueuse et un peu de matière colorante jaune. Après le refroidissement du liquide que l'on doit avoir soin de saturer entièrement de sulfate sodique, le précipité est mis sur le filtre et lavé avec une dissolution concentrée de sulfate sodique. Le liquide filtre très-lentement, et il est nécessaire de laver le précipité par décantation avant de le mettre sur le filtre. Le précipité est séché à 110 degrés et traité par l'alcool absolu, qui dissout l'hyocholéate sodique.

La dissolution alcoolique est un peu verdâtre ; elle se décolore très-facilement par le charbon animal, et nous la précipitons ensuite par l'éther. Ce précipité est l'hyocholéate sodique qui, après avoir été lavé par l'éther et séché à 100 degrés, a les propriétés suivantes : C'est une poudre d'une parfaite blancheur qui ne devient pas humide à l'air. Dissous dans peu d'alcool, et celui-ci évaporé sur un verre de montre, l'hyocholéate sodique reste comme un vernis entièrement transparent ; sa saveur est franchement amère et très-persistante. Chauffé sur une lame de platine, il fond, se boursoufle et brûle avec une flamme fuligineuse. La cendre ne contient point de chlore, et seulement des traces presque imperceptibles d'acide sulfurique.

L'hyocholéate sodique de trois préparations différentes, séché à 110 degrés centigrades, nous a donné les résultats suivants (1) :

I. $0^{gr},4623$ de matière ont donné 1,1090 d'acide carbonique et 0,3705 d'eau.

II. $0^{gr},3180$ de matière ont donné 0,7645 d'acide carbonique et 0,2570 d'eau.

III. $0^{gr},3860$ de matière ont donné 0,9255 d'acide carbonique et 0,3140 d'eau.

IV. $0^{gr},4105$ de matière ont donné 0,9900 d'acide carbonique et 0,3330 d'eau.

V. $1^{gr},0325$ de matière laissaient, après l'incinération, 0,1084 de carbonate sodique égalant 6,14 pour 100 d'oxyde sodique.

VI. $0^{gr},4492$ de matière laissaient, après l'incinération, 0,0473 de carbonate sodique égalant 6,15 pour 100 d'oxyde sodique.

VII. $0^{gr},6920$ de matière donnaient 0,333 de chlorure platinico-ammonique égalant 3,02 pour 100 d'azote; et 0,1465 de platine égalant 3,01 pour 100 d'azote.

Enfin, un sel à base de soude, préparé par la dissolution de l'acide hyocholéique dans le carbonate sodique, évapo-

(1) Toutes les analyses élémentaires ont été faites avec le chromate plombique.

ration à siccité, dissolution du résidu en alcool absolu et précipitation par l'éther, donnait:

VIII. $0^{gr},4755$ de matière ont donné 0,0510 de cendres égalant 6,27 pour 100 d'oxyde sodique.

Ces analyses correspondent à la formule

$$C_{54}H_{43}NO_{10} + NaO;$$

ce qui est d'accord avec le calcul :

	Calculé.			Trouvé.				
	Équiv.			I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	54	324	65,85	65,43	65,57	65,40	65,77	"
Hydrogène....	43	43	8,74	8,90	8,98	9,03	9,01	"
Azote........	1	14	2,84	3,01	"	"	"	"
Oxygène......	10	80	16,27	"	"	"	"	"
Oxyde sodique.	1	31	6,30	6,15	6,14	"	"	6,27
		492	100,00					

L'hyocholéate sodique n'est pas tout à fait insoluble dans une dissolution concentrée de sulfate sodique. En évaporant le liquide séparé de l'hyocholéate sodique, il se forme une forte pellicule d'une couleur verdâtre; lorsque le liquide est évaporé à moitié, et en continuant l'évaporation, presque tout l'hyocholéate sodique surnage au bout de peu de temps. Ce sel est mêlé avec les graisses et les matières colorantes; de sorte que la dissolution concentrée et presque bouillante du sulfate sodique ne contient presque plus de traces de substances organiques.

Hyocholéate potassique.

La bile de porc contient ce sel en très-petite quantité. Nous l'avons préparé pur par l'acide hyocholéique : celui-ci fut précipité du hyocholéate sodique par l'acide sulfurique très-étendu d'eau, dissous ensuite dans la potasse caustique et ajouté à du sulfate potassique cristallisé. Le tout fut chauffé, et, après le refroidissement, le sel de potasse se précipita en flocons mêlés de sulfate potassique; le précipité fut lavé avec une dissolution de ce dernier sel,

dissous ensuite en alcool absolu, et la dissolution précipitée par l'éther. Nous préparâmes aussi le sel de potasse par la dissolution de l'acide hyocholéique dans le carbonate potassique très-étendu d'eau, et par des traitements subséquents à l'alcool et à l'éther.

L'hyocholéate potassique forme une masse blanche amorphe qui fond au bain-marie tant qu'elle contient encore de l'eau ou de l'alcool; une fois sèche, elle ne se ramollit plus à 120 degrés centigrades.

La saveuret les autres propriétés de ce sel sont les mêmes que celles de l'hyocholéate sodique.

La combustion du sel de potasse nous a donné :

I. $0^{gr},2480$ de matière = 0,5796 d'acide carbonique et 0,1955 d'eau.

II. $0^{gr},3800$ de matière = 0,8863 d'acide carbonique et 0,2944 d'eau.

$0^{gr},7120$ de matière = 0,1400 de nitrate potassique égalant 9,22 pour 100 d'oxyde potassique.

Ces résultats donnent, pour 100 :

		Calculé.		Trouvé.	
	Équiv.			I.	II.
Carbone........	54	324	63,76	63,73	63,61
Hydrogène......	43	43	8,46	8,75	8,61
Azote..........	1	14	»	»	»
Oxygène	10	80	»	»	»
Oxyde potassique.	1	47	9,27	9,22	»
		508,1			

Tous nos essais pour obtenir soit le sel de potasse, soit le sel à base de soude de l'acide hyocholéique en cristaux, sont restés infructueux, quoique nous ayons consciencieusement suivi les méthodes d'après lesquelles on obtient une partie de la bile de bœuf cristallisée.

Hyocholéate ammonique.

En ajoutant à la bile fraîche ou à une dissolution d'hyocholéate sodique un sel à base d'ammoniaque, soit du carbonate, du chlorure, etc., et même du sulfure ammonique, on obtient un précipité d'une apparence soyeuse; il se redissout en chauffant le liquide, et reparaît après le refroidissement. Ce précipité est l'hyocholéate ammonique, qui cristallise en aiguilles microscopiques, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, mais il l'est très-peu dans les dissolutions concentrées des sels ammoniacaux. En portant la dissolution aqueuse à l'ébullition, elle perd de l'ammoniaque, se trouble; la réaction devient acide, et il se précipite un sel ammoniacal avec excès d'acide. On observe le même phénomène en séchant à 100 degrés le sel obtenu par la précipitation avec de l'éther. L'ammoniaque ne peut cependant pas être chassée entièrement; la potasse en démontre toujours la présence, même après une ébullition très-prolongée.

Une substance séchée à 100 degrés pendant plusieurs jours nous a donné :

Carbone	67,22 pour 100.
Hydrogène	9,80
Azote	3,90

Une autre, séchée à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, a donné :

0gr,2373 de matière = 0,5755 d'acide carbonique et 0,2055 d'eau.

0gr,4835 de matière = 0,1600 de platine.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Équiv.	Calculé.		Trouvé.
Carbone	54	324	66,5	66,1
Hydrogène ..	47	47	9,6	9,6
Azote	2	28	5,8	5,1
Oxygène	11	88	»	»
		487		

L'hyocholéate d'ammoniaque, séché à côté de l'acide sulfurique, se dissout complétement dans l'eau et n'a aucune réaction acide.

Hyocholéate barytique.

Si l'on ajoute du chlorure barytique à la bile ou à la dissolution aqueuse des sels précédents, on obtient un précipité blanc et gélatineux. L'hyocholéate barytique est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool; sa saveur est amère, mais beaucoup moins que celle de l'hyocholéate sodique. En chauffant ce sel sur la lame de platine, il fond, se boursoufle en brûlant, et laisse du carbonate de baryte, que l'on a beaucoup de peine à obtenir blanc. Séché à 110 degrés et analysé comme les précédents sels, nous avons obtenu :

I. 0gr,7063 de matière = 1,5450 d'acide carbonique et 0,5112 d'eau.

II. 0gr,8235 de matière = 1,8045 d'acide carbonique et 0,6000 d'eau.

III. 1gr,3955 de matière, brûlés dans le creuset de platine, et le résidu humecté avec de l'acide sulfurique, ont donné 0,2995 de sulfate barytique.

IV. 1gr,1150 de matière ayant subi la même préparation ont donné 0,2336 de sulfate barytique.

V. 0gr,9358 de matière ayant subi la même préparation ont donné 0,1995 de sulfate barytique.

Ces analyses donnent les nombres suivants :

		Calculé.		Trouvé.				
	Équiv.			I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	54	324	60,29	59,66	59,76	"	"	"
Hydrogène	43	43	7,99	8,04	8,09	"	"	"
Azote..........	1	14	"	"	"	"	"	"
Oxygène	10	80	"	"	"	"	"	"
Oxyde barytique.	1	76,4	14,21	"	"	14,09	14,05	14,00
		537,4						

Hyocholéate calcique.

Si l'on dissout la bile précipitée par l'éther de sa dissolution alcoolique dans l'eau, et si l'on ajoute par petites quantités une dissolution faible de chlorure calcique, on obtient au commencement un précipité blanc, et le liquide reste coloré; ce ne sont que les dernières parties du précipité qui entraînent la matière colorante. On peut donc obtenir le sel de chaux parfaitement blanc, en ayant soin de ne pas tout précipiter. L'hyocholéate calcique est un peu plus soluble dans l'eau que le sel de baryte; il est très-soluble dans l'alcool, et il en est partiellement précipité par l'eau. Une dissolution alcoolique de ce sel, faite à chaud, dépose une partie du sel après le refroidissement.

L'analyse élémentaire nous a donné:

I. $0^{gr},8550$ de matière = 2,0555 d'acide carbonique et 0,6860 d'eau.

II. $0^{gr},5800$ de matière = 1,4205 d'acide carbonique et 0,4700 d'eau.

III. $0^{gr},8840$ de matière = 0,9807 de carbonate de chaux.

IV. $1^{gr},0650$ de matière = 0,1105 de carbonate de chaux.

V. $0^{gr},7857$ de matière = 0,1790 de platine.

Ces résultats donnent :

		Calculé.		Trouvé.				
	Équiv.			I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	54	324	66,26	65,56	65,83	"	"	"
Hydrogène....	43	43	8,79	8,78	8,87	"	"	"
Azote.........	1	14	2,86	"	"	"	"	3,24
Oxygène.......	10	80	16,37	"	"	"	"	"
Oxyde calcique.	1	28	5,72	"	"	5,75	5,81	"
		489	100,00					

Hyocholéate plombique.

L'acétate de plomb neutre précipite la bile de porc ou une dissolution aqueuse d'hyocholéate sodique; le liquide,

séparé du précipité, a une réaction acide ; l'acétate de plomb tribasique et l'ammoniaque y produisent de nouveau un précipité, et une partie de celui-ci reste dissoute dans le liquide. La bile de porc se comporte donc, avec les sels de plomb, comme la bile de bœuf. Le précipité obtenu par l'acétate de plomb neutre est blanc, gélatineux; il devient floconneux après l'ébullition, et se lave facilement sur le filtre. Nous n'avons pas pu réussir à préparer un sel de plomb neutre : deux préparations contenaient, l'une 23,1 pour 100, et l'autre 24,4 pour 100 d'oxyde de plomb, tandis que le sel neutre en contient 19,5 pour 100.

Hyocholéate argentique.

Le nitrate d'argent produit un précipité gélatineux dans les dissolutions aqueuses de l'hyocholéate sodique; il devient floconneux par l'ébullition, et se laisse facilement laver sans se colorer, s'il n'y a pas d'excès de nitrate d'argent dans le liquide. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. L'analyse du sel d'argent a donné :

1^{gr},0625 de matière = 0,1995 d'argent égalant 18,78 pour 100.

0^{gr},3785 de matière = 0,0698 d'argent égalant 18,44 pour 100.

0^{gr},3590 de matière = 0,7425 d'acide carbonique et 0,2490 d'eau.

0^{gr},2802 de matière = 0,5740 d'acide carbonique et 0,1900 d'eau.

Ces résultats correspondent aux nombres suivants :

	Équiv.	Calculé.		Trouvé.	
Carbone	54	324	56,15	56,40	55,87
Hydrogène	43	43	7,45	7,70	7,53
Azote	1	14	»	»	»
Oxygène	11	88	»	»	»
Argent	1	108	18,72	18,44	18,78
		577			

Acide hyocholéique.

On obtient l'acide à l'état de pureté, en précipitant la dissolution aqueuse de l'hyocholéate sodique par l'acide sulfurique étendu d'eau ; dissolvant ensuite le précipité dans l'alcool, et précipitant alors l'acide par l'eau. Le liquide est d'abord laiteux, mais il devient limpide au bout de quelque temps, et dépose des gouttes transparentes. Il est presque indispensable de laisser le liquide plusieurs jours au bain de sable, pour que tout l'acide se précipite ; ce qui n'a lieu que lorsque les dernières traces d'alcool sont évaporées. En répétant cette opération deux ou trois fois, on est sûr d'obtenir l'acide hyocholéique pur et exempt de matières inorganiques.

Cet acide est une matière résineuse, blanche ; il fond dans l'eau chaude, et présente alors un aspect soyeux ; il se solidifie, après plusieurs jours, au bain-marie, et lorsqu'il a perdu toute son eau, il ne fond plus à 120 degrés centigrades. Il est très-peu soluble dans l'eau ; facilement soluble dans l'alcool, qui prend une réaction acide ; il est tout à fait insoluble dans l'éther. L'ammoniaque le dissout facilement, ainsi que les dissolutions faibles des alcalis caustiques ou carbonatés.

En chauffant une certaine quantité d'acide hyocholéique avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique, il y a dégagement d'acide carbonique. Si l'on verse sur l'acide hyocholéique sec de la potasse caustique, l'acide ne se dissout pas ; si l'on ôte alors l'excès de la potasse, et qu'on verse de l'eau sur l'acide, le tout se dissout. On obtient la même coloration pourpre avec du sucre, de l'acide sulfurique et de l'acide hyocholéique que donne la bile de bœuf avec ces réactifs.

L'analyse de l'acide, séché à 110 degrés centigrades, nous a donné pour résultats :

I. $0^{gr},4162$ de matière = 1,0673 d'acide carbonique et 0,3608 d'eau.

II. $0^{gr},4230$ de matière = 1,0885 d'acide carbonique et 0,3736 d'eau.

III. $0^{gr},4860$ de matière (autre préparation) ont donné 1,2514 d'acide carbonique et 0,4190 d'eau.

IV. $0^{gr},3355$ de matière (troisième préparation) ont donné 0,8605 d'acide carbonique et 0,2900 d'eau.

V. $0^{gr},6970$ de matière (troisième préparation) ont donné 0,174 de platine égalant 3,54 pour 100 d'azote.

Ces résultats conduisent à la formule suivante, en tenant compte du poids atomique trouvé par les analyses des sels:

$$C_{54}H_{43}NO_{10};$$

ce qui est d'accord avec le calcul :

		Calculé.		Trouvé.			
	Équiv.			I.	II.	III.	IV.
Carbone.........	54	324	70,28	69,95	70,18	70,22	69,95
Hydrogène.......	43	43	9,33	9,63	9,81	9,57	9,60
Azote............	1	14	3,04	3,54	"	"	"
Oxygène.........	10	80	17,35	16,88	"	"	"
		461	100,00	100,00			

Il résulte de l'analyse, que l'acide hyocholéique est anhydre, c'est-à-dire qu'il ne contient point d'équivalent d'eau à la place de la base, dans les sels.

Produits de décomposition.

L'acide hyocholéique résiste à l'action de plusieurs puissants agents : on peut le faire bouillir avec de la potasse caustique très-concentrée, sans qu'il en soit altéré; lorsque la potasse est presque monohydratée, il y a seulement dégagement d'ammoniaque. Nous n'avons pas étendu nos recherches plus loin sur l'action de la potasse sur l'acide hyocholéique. L'acide sulfurique faible n'altère pas cet acide; l'acide sulfurique concentré le noircit à chaud, avec dégagement d'acide sulfureux.

Le peroxyde de plomb et l'acide sulfurique, agissant simultanément sur l'acide hyocholéique, ne l'altèrent pas.

En versant sur l'acide hyocholéique, ou sur un de ses sels,

de l'acide nitrique concentré, il y a dégagement de vapeurs rutilantes; en maintenant le vase froid, il n'y a aucun dégagement de vapeurs nitreuses: mais si l'on hâte l'action en chauffant légèrement, l'acide hyocholéique se dissout entièrement. Si l'on fait cette opération dans une petite cornue, à laquelle on adapte un réfrigérant, et continuant l'opération tant qu'il y a dégagement de vapeurs rutilantes, on obtient pour résidu, dans la cornue, une masse jaunâtre, cristalline, qui est principalement de l'acide oxalique. En ajoutant de l'eau à la matière qui reste dans la cornue, le liquide se trouble, et de l'acide hyocholéique inaltéré paraît se déposer; le liquide saturé par l'ammoniaque donne des cristaux d'oxalate d'ammoniaque. Ce liquide fut concentré davantage et mêlé à de l'alcool. Il se précipitait du nitrate d'ammoniaque, et le chlorure calcique produisait un précipité rougeâtre qui fut dissous dans l'eau, et de nouveau précipité par l'alcool. Après plusieurs opérations, le précipité était blanc, et contenait 24 pour 100 de chaux : la dissolution aqueuse était un peu jaunâtre, et donnait un précipité jaunâtre avec le nitrate d'argent; l'acétate de plomb formait aussi un précipité floconneux.

L'acide préparé avec le sel de plomb, au moyen de l'hydrogène sulfuré, forme un sirop qui sèche très-difficilement.

Le sel d'argent donnait 57,7 pour 100 d'argent. Ce nombre, comme les propriétés du sel d'argent, s'accorde parfaitement avec le sel d'argent de l'acide cholestérique dont la formule est, suivant M. Redtenbacher,

$$C_8 H_4 C_4 + Ag O,$$

et qui exige 57,9 pour 100 d'argent. Il est intéressant que le même acide se forme par l'action de l'acide nitrique sur l'acide choloïdique, sur la cholestérine (Redtenbacher), sur l'acide cholique (Schlieper), et, enfin, sur l'acide hyocholéique. Le produit de la distillation que l'on obtient par l'action de l'acide nitrique sur l'acide hyocholéique contient des gouttes huileuses.

En saturant le liquide par le carbonate sodique, et le distillant une seconde fois, ces gouttes, d'une odeur irritante, furent de nouveau recueillies. A la fin de la distillation, nous observâmes une substance cristalline, blanche, de l'apparence de l'acide benzoïque. Les quantités de ces corps étaient trop petites pour que leur séparation fût possible; nous dûmes nous borner à démontrer que les produits de décomposition de l'acide hyocholéique par l'acide nitrique sont analogues aux produits que M. Redtenbacher a obtenus par l'action de l'acide nitrique sur l'acide choloïdique. Les gouttes d'huile qui se trouvaient au fond du vase donnaient, traitées par la potasse, des cristaux jaunes qui avaient toutes les propriétés du nitrocholate potassique. La substance surnageante était formée par les acides gras $(CH)_nO_4$. En secouant le liquide qui séparait les deux couches de gouttes huileuses avec de l'éther, une nouvelle quantité de ces acides fut obtenue, mais toujours en trop petite quantité pour qu'il fût possible de tenter une séparation des différents acides. M. Redtenbacher a prouvé qu'il se forme, dans ces cas, tous les acides de $(CH)_nO_4$ de $n = 4$ jusqu'à $n = 20$. Le mélange des acides donnait, pour $0^{gr},586$ d'acide carbonique, 0,241 d'eau, ou, pour 1 équivalent de carbone, $1^{équiv},005$ d'hydrogène.

L'acide hyocholéique a beaucoup d'analogie avec l'acide choloïdique; mais les propriétés suivantes l'en distinguent: L'acide hyocholéique contient de l'azote, et sa composition diffère de celle de l'acide choloïdique. Les sels à base d'alcali de l'acide choloïdique sont aussi précipités par les hydrates et carbonates d'alcalis, mais les chlorures et sulfates ne les précipitent pas. Le précipité que l'acide hyocholéique donne avec le chlorure ammonique le distingue surtout facilement de l'acide choloïdique.

Conclusions.

Nous pensons que nos recherches sur la bile de porc donnent un nouvel appui à l'ancienne théorie sur la consti-

tution de la bile, suivant laquelle la bile doit être regardée comme une espèce de savon. La bile de porc est, en effet, un mélange de sels à base de potasse, de soude et d'ammoniaque et d'un acide qui se rapproche, sous certains rapports, des acides gras.

L'acide hyocholéique diffère de l'acide de la bile de bœuf (acide choléique de Demarçay) en ce qu'il n'est point soluble dans l'eau, qu'il donne des précipités insolubles dans l'eau, avec la chaux, la baryte, etc., et qu'il ne contient point de soufre. Il a pour formule

$$C^{54} H^{43} Az O^{10},$$

et se combine avec les diverses bases, sans aucune élimination d'eau. Il est évident que l'acide hyocholéique ne peut pas donner de la taurine, et nous nous sommes aussi convaincus que cette substance n'est pas contenue dans la bile fraîche. La bile, précipitée par l'acide acétique, et le liquide séparé du précipité évaporé à siccité, laisse un résidu qui ne contient que du sel marin et des sulfates.

Lorsque la bile de porc vient en contact, dans l'économie animale, avec le chyme, qui a toujours une réaction acide, il y a nécessairement précipitation de l'acide hyocholéique, et la réaction acide du chyme doit être neutralisée. Il serait sans doute du plus haut intérêt, pour la science, d'étudier sous ce rapport l'acte de digestion du porc. On observe, chez les Ruminants, que le chyme acide, mêlé avec la bile, perd petit à petit son acidité, quoique la bile de bœuf, par exemple, ne soit point précipitée par les acides étendus d'eau. L'opinion que la différence de la composition de la bile est en rapport avec les appareils digestifs, qui sont bien plus compliqués chez les Ruminants, n'est peut-être pas dénuée de tout fondement (1).

---

(1) M. Chevreul a signalé, en 1825, dans la bile de porc, l'existence d'une substance particulière dont il a décrit les propriétés dans les termes suivants (Article Picromel du *Dictionnaire des Sciences naturelles*) :

« Elle est acide au papier de tournesol; sa saveur est très-amère, sans

DEUXIÈME NOTE SUR L'ANALYSE DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE;

PAR MM. J. FORDOS ET A. GÉLIS.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 2 novembre 1847.)

Le dosage de l'oxygène dans les acides inférieurs du soufre est assez difficile à exécuter.

Le procédé dont on s'est servi jusqu'à présent est une modification de celui qui a été employé par Dulong à l'analyse des acides du phosphore; et si, dans des mains habiles, il a pu donner de bons résultats, il peut induire en erreur des chimistes moins exercés.

Ce procédé, en effet, est loin d'être rapide; il demande, pour être exact, beaucoup d'attention et de soins, et la longueur des opérations qu'il nécessite ne permet pas de l'employer dans des recherches de la nature de celles que nous avons entreprises sur le soufre, et dans lesquelles il est indispensable, pour arriver à des résultats satisfaisants, de faire en quelques heures plusieurs analyses de substances qui changent de composition du jour au lendemain.

Ces raisons nous ont décidés à chercher des moyens nouveaux ou à modifier les procédés connus, de manière à les rendre plus prompts et en même temps plus exacts.

Le procédé ancien, tel qu'il a été employé d'abord par M. Langlois dans son travail sur l'acide sulfhyposulfurique, plus tard, par nous, en 1842, et enfin par M. Plessy, exige plusieurs manipulations assez longues qui peuvent amener des erreurs. Il faut :

» être nauséabonde; pour la goûter, il faut la tenir quelque temps dans la » bouche, parce qu'elle est peu soluble dans la salive.

» Elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

» Elle s'unit aux bases salifiables en faisant de véritables sels; sa combi- » naison avec la baryte est surtout remarquable en ce qu'elle est très-soluble » dans l'alcool.

» Elle s'unit avec la potasse et forme un sel amer.

» Elle brûle à la manière des corps qu'on a appelés résineux.

» Elle donne à la distillation un produit alcalin. »

1°. Faire passer un courant de chlore jusqu'à refus dans de l'eau tenant en dissolution un poids connu du sel à analyser ;

2°. Absorber l'excès de chlore par un contact prolongé de la liqueur sur le mercure métallique pur;

3°. Précipiter par le nitrate d'argent, recueillir, laver, sécher, et peser le précipité de chlorure d'argent.

Le poids du chlorure d'argent, comparé au poids de la matière, indique le nombre d'équivalents d'oxygène, ajoutés à ceux qui existaient préalablement dans l'acide.

Devant ces difficultés, il était impossible de ne pas songer aux liqueurs titrées, dont l'emploi a fait faire, dans ces derniers temps, de si importants progrès à l'analyse chimique.

Le travail de M. Margueritte sur le dosage du fer nous fit penser tout d'abord à nous servir de la liqueur de permanganate de potasse; elle nous paraissait devoir remplir le but que nous nous proposions d'atteindre. Mais le permanganate de potasse est sans action sur plusieurs des acides du soufre, et lorsqu'il agit, la réaction est compliquée et demande un examen approfondi. Le permanganate n'est pas ramené, du moins en totalité, à l'état de protoxyde; car il se forme toujours un dépôt noirâtre qu'un excès d'acide chlorhydrique étendu ne peut dissoudre.

Nous fûmes donc obligés de le rejeter.

Nous essayâmes alors le chlorure d'or. Ce corps est ramené à l'état métallique par presque tous les composés inférieurs du soufre : on comprend qu'en traitant une quantité connue de ces corps par le chlorure d'or en excès, on doit obtenir un poids de métal qui, comparé à celui de l'acide sulfurique formé, permettrait d'établir la composition de l'acide cherché.

Mais l'opération est lente, et il est assez difficile de recueillir la totalité de l'or réduit, dont une partie s'attache aux vases et ne peut en être enlevée.

Forcés d'abandonner ce nouveau moyen, nous pensâmes aux hypochlorites, et nous reconnûmes bientôt qu'ils remplissaient le but mieux qu'aucun autre réactif.

Nous employons donc le chlore comme Dulong et M. Langlois; mais, au lieu de l'employer libre, nous le prenons à l'état d'acide hypochloreux et en dissolutions titrées.

L'opération, telle que nous la pratiquons, a une extrême ressemblance avec un essai chlorométrique, seulement le résultat est obtenu directement. Nous remplaçons la dissolution arsénieuse normale par une dissolution d'un poids connu du corps dont nous cherchons la composition, et nous versons dans cette liqueur, au moyen de la burette alcalimétrique, une dissolution d'un hypochlorite alcalin dont nous avons préalablement déterminé le titre.

Nous nous sommes assurés de deux choses indispensables à la réussite de l'opération :

1°. Que tous les acides inférieurs du soufre, à l'exception d'un seul, sont attaqués instantanément par les hypochlorites;

2°. Qu'il n'est pas nécessaire d'employer un excès de réactif pour que l'oxydation soit complète.

L'acide hyposulfurique de MM. Gay-Lussac et Welter est le seul acide du soufre que les hypochlorites n'attaquent point à froid; il n'est pas attaqué non plus par le chlore libre, et cette exception, qui pouvait être prévue, n'infirme en rien pour les autres acides l'exactitude de la méthode.

Cette exactitude nous a été démontrée par des essais comparatifs et multipliés, faits en nous servant d'une dissolution d'hypochlorite, titrée au moyen de la dissolution normale d'acide arsénieux, et en analysant des produits d'une composition connue.

Pour les expériences dont nous indiquons ici les résultats, on a opéré avec une liqueur qui contenait son volume de chlore :

I. $0^{gr},1$ d'hyposulfite de soude $S^2O^2NaO, 5HO$ a absorbé 0,114 de chlore égalant 4 équivalents.

II. $0^{gr},1$ de sel de potasse de l'acide de M. Langlois S^3O^5KO a absorbé 0,1046 de chlore égalant 4 équivalents.

III. $0^{gr},1$ d'hyposulfate bisulfuré de baryte $S^4O^5BaO, 2HO$ a absorbé 0,1246 de chlore égalant 7 équivalents.

C'est-à-dire exactement les poids indiqués par la théorie.

Le nombre d'équivalents de chlore absorbé représente le nombre d'équivalents d'oxygène nécessaires aux acides inférieurs du soufre pour devenir acide sulfurique.

Nous avons analysé de la même manière d'autres combinaisons du soufre encore inconnues, comparativement avec le procédé ancien; mais les résultats obtenus trouveront leur place dans un autre Mémoire.

Nous opérons, le plus souvent, sur $0^{gr},1$ de matière dissoute dans 100 grammes d'eau distillée. Nous acidulons légèrement la liqueur avant d'ajouter la dissolution titrée d'hypochlorite. La fin de l'opération est très-facile à reconnaître par l'odeur caractéristique qui se fait sentir lorsque l'acide hypochloreux cesse d'être absorbé. Nous préférons ce caractère ; cependant les personnes qui ne le trouveraient pas suffisant pourraient se servir d'indigo, comme dans les essais chlorométriques.

Si les liqueurs n'étaient pas acides, l'indigo pourrait être attaqué de préférence au sel de soufre ; et d'ailleurs la réaction de l'hypochlorite, qui est presque toujours alcalin, se fait mal lorsque les liqueurs n'ont pas été additionnées d'acide.

Nous avons constaté que cet état d'acidité ne change en rien la marche de l'opération, alors même que l'on dose un sulfite ou un hyposulfite, si l'on dissout le sel dans la quantité d'eau que nous avons indiquée.

L'eau retient les acides sulfureux et hyposulfureux, et, en opérant de suite, il n'y a pas de dépôt de soufre. Il est bon cependant d'ajouter aux liqueurs neutres une partie

du chlore qu'elles peuvent absorber avant de les aciduler.

Pour préparer notre liqueur d'essai, nous saturons de chlore une dissolution étendue de potasse ou de soude pure, et nous l'étendons d'eau distillée, de manière à ce que 1 décigramme d'hyposulfite de soude exige, pour être sulfatisé, environ 25 centimètres cubes, ou 50 divisions de la burette alcalimétrique de cette liqueur.

Nous avons souvent opéré avec de l'hypochlorite de soude obtenu par double décomposition, et souvent aussi avec une dissolution d'hypochlorite de chaux.

La dissolution d'hypochlorite ne s'altère pas très-rapidement, surtout si l'on a soin de la conserver dans un flacon bien bouché; cependant il est nécessaire de la titrer toutes les fois que l'on veut s'en servir. L'hyposulfite de soude est très-propre à cet usage. Le nombre de divisions nécessaires pour oxyder $0^{gr},1$ de ce sel représente 0,114 de chlore.

L'hyposulfite de soude est très-soluble et inaltérable à l'air; on le trouve aujourd'hui, dans le commerce, bien cristallisé et chimiquement pur. L'essai par ce sel est très-facile, et peut être exécuté en quelques secondes. En réfléchissant aux difficultés que l'on rencontre dans la préparation de la dissolution d'acide arsénieux employée dans les essais chlorométriques du commerce, et aux accidents que peut amener la présence de ce poison dans les ateliers, nous sommes portés à penser que peut-être un jour les commerçants lui substitueront avec avantage l'hyposulfite de soude, qui est tout à fait sans action sur l'économie.

Le procédé d'analyse que nous proposons pour les acides du soufre pourra probablement être employé dans une foule de cas, tels que les dosages des acides inférieurs du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, etc.

Nous croyons utile aussi de conseiller l'emploi des hypochlorites pour doser le soufre total dans un mélange des acides du soufre, et même pour le dosage du soufre dans

les acides isolés. Tous les chimistes qui ont eu à étudier ces sortes de sels savent combien ce dosage est difficile, surtout quand il faut opérer sur des dissolutions.

Le chlore oxyde bien le soufre dans les acides hyposulfurique mono- et bisulfuré; mais lorsqu'on le fait passer dans une dissolution d'hyposulfite, il donne toujours lieu à un dépôt de soufre très-divisé, qu'il n'est pas possible de recueillir.

L'acide nitrique ne peut être employé, dans ce cas, comme oxydant. Il se forme un dépôt abondant de soufre, et lorsque les liqueurs sont étendues, et qu'elles renferment de l'hyposulfite, l'oxydation se fait mal.

On est obligé d'évaporer les liqueurs en présence de la potasse, pour éviter la perte du soufre occasionnée par la décomposition des hyposulfate, mono- et bisulfuré, et de traiter le produit de l'évaporation par l'acide nitrique fumant; mais il est rare que tout le soufre soit immédiatement transformé en acide sulfurique. L'oxydation complète du soufre ne se fait qu'avec difficulté et par une ébullition prolongée dans l'acide. On peut recueillir le soufre devenu libre, mais il faut de grandes précautions pour en déterminer exactement le poids.

On pourrait, il est vrai, arriver à une oxydation complète du soufre, en calcinant dans un creuset, avec du nitrate de potasse, le produit de l'évaporation avec la potasse; mais ce procédé offre beaucoup de chances de perte. Il dose presque toujours le soufre trop bas, et il est loin d'être aussi simple que celui dont nous nous servons, et qui est basé sur l'emploi des hypochlorites.

Si le sel, ou le mélange de sels dont on veut doser le soufre total, est à l'état solide, on le dissout dans mille fois son poids d'eau; on acidule les liqueurs par l'acide chlorhydrique, on traite par un excès d'hypochlorite de potasse ou de soude, et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, à la manière ordinaire.

Si l'on a à doser le soufre dans une dissolution, on l'étend d'eau distillée, de manière à obtenir à peu près le même degré de concentration que précédemment, et l'on opère de la même manière.

Nous donnerons bientôt de nombreux exemples de l'application de la méthode d'analyse qui fait l'objet de cette communication.

NOUVEAU MÉMOIRE SUR LES ACIDES DU SOUFRE;

PAR MM. J. FORDOS ET A. GÉLIS.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 2 novembre 1847.)

PREMIÈRE PARTIE.

Des recherches nombreuses ont enrichi depuis quelques années l'histoire du soufre d'une foule de faits importants, et le nombre des combinaisons de ce métalloïde avec l'oxygène, qui paraissait irrévocablement fixé à quatre, s'est accru dans ces derniers temps d'une manière tout à fait inattendue. Comme la plupart des travaux entrepris sur cette matière touchent par plus d'un point aux recherches auxquelles nous nous livrons depuis plusieurs années, et que s'il est juste d'accueillir avec faveur les observations bien faites, il est indispensable aussi de n'admettre qu'après vérification celles qui ne paraissent pas avoir la netteté et la précision désirables, nous nous sommes décidés à reprendre quelques-uns des sujets qui ont été traités récemment.

Les acides du soufre sont remarquables à plus d'un titre; leur composition s'écarte des lois ordinaires de la chimie minérale, et, en se rapprochant des composés organiques, ils semblent établir un passage entre ces deux parties si distinctes de la chimie.

On en connaît aujourd'hui deux séries bien constatées: dans l'une, le soufre reste invariable et la quantité de l'oxygène augmente; dans l'autre, c'est le contraire qui a lieu: le nombre des équivalents de l'oxygène étant 5, c'est le soufre qui varie comme les nombres 2, 3 et 4.

L'acide hyposulfureux reste jusqu'à présent en dehors de ces deux séries.

Indépendamment des six acides admis aujourd'hui par tout le monde, il en est d'autres qui ont besoin d'être plus attentivement étudiés avant de prendre rang dans la science; parmi ceux-là nous plaçons les acides dont l'existence a été annoncée par M. Plessy, et qu'il a cru découvrir dans les produits de l'action des chlorures de soufre sur l'acide sulfureux aqueux.

Ce chimiste a consigné les résultats de ses recherches dans deux Mémoires présentés successivement à l'Académie des Sciences (1), et qui viennent d'être reproduits dans les *Annales de Chimie et de Physique* (2).

Dans le premier Mémoire, il annonce la découverte de deux nouveaux acides du soufre : l'un, monobasique, a pour formule

$$S^5O^6;$$

l'autre, bibasique, est représenté par

$$S^8O^{10}.$$

Dans le second Mémoire, il confirme la découverte du premier acide, et il reconnaît que le second se confond avec un composé étudié par nous en 1842 (l'hyposulfate bisulfuré de baryte); mais il découvre un nouvel acide de la formule

$$S^5O^7,$$

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* tome XXI, page 473, et tome XXIV, page 194.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XX, page 162.

et admet, par hypothèse, l'existence d'une vingtaine de composés de même nature.

Ceci posé, et avant d'indiquer les faits observés par nous, disons tout d'abord qu'en suivant rigoureusement les indications de M. Plessy, nous sommes arrivés à des résultats tels, que nous sommes forcés de considérer comme erronées la plupart de ses déductions.

Les faits qui vont suivre prouveront cette assertion. Nous avons cherché à les exposer avec clarté, et nous avons écarté tout ce qui était hypothétique; car jusqu'à présent les hypothèses ne nous paraissent propres qu'à jeter le doute et la confusion dans un sujet déjà obscur et difficile par lui-même.

M. Plessy a étudié l'action de l'acide sulfureux aqueux sur deux produits différents : sur le protochlorure de soufre, et sur le composé variable que l'on obtient en faisant passer du chlore sur celui-ci. Nous avons suivi la même marche; mais nous parlerons d'abord de la réaction obtenue en employant le perchlorure, parce que les résultats qu'elle nous a donnés sont plus nets et plus concluants. Cependant nous dirons dès à présent, nous réservant d'en donner plus tard la démonstration, que, contrairement à l'assertion de M. Plessy, les deux réactions sont très-analogues et donnent des produits semblables.

Action de l'acide sulfureux aqueux sur le perchlorure de soufre.

Nous avons ajouté en plusieurs fois, à 1500 grammes de dissolution aqueuse d'acide sulfureux, 150 grammes de perchlorure de soufre.

La liqueur, évaporée à moitié, a été saturée par le carbonate de plomb, qui a séparé les acides chlorhydrique et sulfurique, puis on a précipité le plomb par l'acide sulfurique; la liqueur a été filtrée, évaporée, puis saturée par le carbonate de baryte.

La liqueur barytique, filtrée à son tour et précipitée par l'alcool absolu, fournit un dépôt blanc qui contient toujours beaucoup de chlorure de barium, dont on ne peut le débarrasser qu'en le redissolvant plusieurs fois dans l'eau et le précipitant plusieurs fois par l'alcool. Pour éloigner ce chlorure de barium, nous nous sommes très-bien trouvés d'une modification qui ne peut changer en rien la nature des résultats. Lorsque la liqueur vient d'être saturée par la céruse, et qu'elle contient un sel de plomb, nous l'additionnons d'alcool qui précipite la presque totalité du chlorure de plomb qu'elle retient encore, et, par suite, il ne se forme pas de chlorure de barium au moment de la saturation par le carbonate de baryte.

Le précipité obtenu par l'alcool dans la dissolution barytique, débarrassé de chlorure, peut contenir, suivant M. Plessy, outre l'hyposulfate bisulfuré de baryte, deux produits différents. Le premier, qui se formerait lorsque le sel *n'a pas abandonné de soufre*, laisserait 52,3 pour 100 de résidu à la calcination, et absorberait 9 équivalents de chlore pour transformer tout son soufre en acide sulfurique. Le second, qui se produirait en quantité d'autant plus grande que le dépôt de soufre aurait été plus grand, laisserait, à la calcination, 50,48 pour 100 de résidu, et absorberait seulement 8 équivalents de chlore. Les deux sels contiendraient exactement 5 équivalents de soufre.

M. Plessy accorde une grande importance au poids de résidu laissé à la calcination par les précipités qu'il a examinés; il s'en rapporte à ce seul caractère pour les distinguer entre eux. S'il s'agissait de cristallisations bien nettes et de corps peu altérables que l'on pourrait dessécher à une température constante, sans décomposition, ce caractère aurait certainement une grande valeur. Mais le plus léger examen suffit pour démontrer que les composés dont il s'agit ici s'altèrent en peu d'heures; et, d'un autre côté, lorsqu'on calcine ces dépôts formés dans l'alcool, on reconnait

à l'odeur alliacée qui se manifeste, qu'ils retiennent obstinément des quantités variables et souvent considérables d'alcool. Toutes ces raisons nous ont déterminés à n'accorder qu'une valeur secondaire aux indications fournies par le poids de résidu, et nous croyons plus dignes de confiance celles qui sont données par le rapport, en équivalents, du poids de ce résidu à la quantité de chlore absorbé.

Ce moyen d'investigation, que le procédé de dosage des acides du soufre conseillé par nous a rendu praticable, nous a paru à l'abri de toute objection, et comme il n'exige pas la dessiccation préalable et rigoureuse des dépôts à examiner, les expériences peuvent être plusieurs fois répétées sur le même échantillon : on peut aussi les exécuter avec rapidité, et c'est la première condition du succès.

Nous cesserons donc de suivre M. Plessy pour exposer les expériences qui nous sont propres et les conséquences qui nous paraissent devoir en découler.

Nous nous contenterons cependant de rapporter les résultats de trois opérations. Nous aurions pu en citer davantage, mais cela aurait été inutile ; car les trois exemples que nous avons choisis résument exactement les résultats de toutes nos recherches.

Première opération.

La liqueur barytique précipitait en beau jaune par l'azotate mercureux ; précipitée complétement par l'alcool absolu, elle a donné un premier dépôt qui n'a pas été analysé.

Ce dépôt, repris par l'eau, et précipité de nouveau par l'alcool, a donné des cristaux grenus. $0^{gr},1$ de ces cristaux a absorbé 0,1536 de chlore ; il laissait 51,60 pour 100 de résidu. Ce résidu était du sulfate de baryte pur.

Rapports. — Sulfate de baryte, 1 équivalent ; chlore absorbé, $9^{équiv},81$.

Dosage du soufre. — $0^{gr},5$ du sel précédent, complétement oxydé par le chlore, a fourni 1,277 de sulfate de baryte

Le sel donnait donc, pour chaque équivalent de résidu, $4^{\text{équiv}},949$ de sulfate de baryte, et contenait, par conséquent, presque 5 équivalents de soufre.

Les eaux mères, additionnées d'alcool, ont donné en petite quantité de longues aiguilles qui avaient exactement la composition de l'hyposulfate bisulfuré de baryte

$$S^4O^5, BaO, 2HO,$$

et absorbaient 7 équivalents de chlore.

Deuxième opération.

Les liqueurs avaient été débarrassées du chlorure de plomb par l'alcool ajouté après la saturation par la céruse.

On les a précipitées complétement par l'alcool absolu, et le précipité, après avoir été examiné, a été redissous et précipité de nouveau. On a ainsi obtenu successivement quatre dépôts différents.

Premier précipité. — $0^{gr},1$ a absorbé 0,1507 de chlore; il laissait 55,2 pour 100 de résidu.

Rapports. — Sulfate de baryte, 1 équivalent; chlore absorbé, $9^{\text{équiv}},02$.

Les eaux mères ont laissé déposer des cristaux d'hyposulfate bisulfuré de baryte sans mélange de soufre.

Deuxième précipité. — $0^{gr},1$ a absorbé 0,1563 de chlore; il laissait 53,2 pour 100 de résidu.

Rapports. — Sulfate de baryte, 1 équivalent; chlore absorbé, $9^{\text{équiv}},69$.

Troisième précipité. — $0^{gr},1$ a absorbé 0,1536 de chlore; il laissait 51,6 pour 100 de résidu.

Rapports. — Sulfate de baryte, 1 équivalent; chlore absorbé, $9^{\text{équiv}},81$.

Quatrième précipité. — $0^{gr},1$ a absorbé 0,1537 de chlore; il laissait 51,4 pour 100 de résidu.

Rapports. — Sulfate de baryte, 1 équivalent; chlore absorbé, $9^{\text{équiv}},86$.

Ces résultats s'éloignent beaucoup de ceux de M. Plessy.

et nous semblent démontrer l'existence d'un acide du soufre contenant 5 équivalents de soufre, et dont l'équivalent a besoin de 10 équivalents d'oxygène pour devenir acide sulfurique.

Les eaux mères de ces différents sels laissent déposer, en quelques jours, des aiguilles d'hyposulfate bisulfuré de baryte, mêlées à des cristaux de soufre.

Pendant quelque temps, elles précipitent l'azotate mercureux en jaune; plus tard, elles le précipitent en noir: alors on retrouve dans les dépôts de l'hyposulfate monosulfuré de baryte

$$S^3O^5, BaO, 2HO,$$

qui n'absorbe plus que 4 équivalents de chlore.

Le dosage du soufre, dans ces différents précipités, a fait voir que la quantité contenue dans ces sels est d'autant plus voisine de 5 équivalents, que celle du chlore absorbé se rapproche davantage de 10.

Troisième opération.

La liqueur barytique précipitait en beau jaune par le nitrate mercureux; elle ne contenait pas de chlorure de barium; elle avait peu de stabilité et se troublait à vue d'œil: l'addition de l'alcool paraît suspendre cette décomposition.

L'alcool a été ajouté par petites portions, et l'on a obtenu successivement deux précipités dans les mêmes liqueurs.

Tous ces précipités laissaient pour résidu, après la calcination, du sulfate de baryte pur.

Premier précipité. — $0^{gr},1$ de ce précipité a absorbé 0,1344 de chlore; il laissait, à la calcination, 60,2 p. 100 de résidu.

Rapports. — Sulfate de baryte, 1 équivalent; chlore absorbé, $7^{équiv},39$.

Deuxième précipité. — $0^{gr},1$ a absorbé 0,1413 de chlore; il laissait 56,4 pour 100 de résidu.

Rapports. — Sulfate de baryte, 1 équivalent; chlore absorbé, $8^{équiv},27$.

Ce deuxième précipité a été redissous dans l'eau distillée, qui a séparé un peu de soufre, et la liqueur a été additionnée d'alcool, et a fourni par ce traitement deux précipités nouveaux, qui ont été analysés comme les précédents.

Premier précipité. — $0^{gr},1$ a absorbé 0,1274 de chlore; il laissait 59,2 pour 100 de résidu.

Rapports. — Sulfate de baryte, 1 équivalent; chlore absorbé, $7^{équiv},01$.

Deuxième précipité.— $0^{gr},1$ a absorbé 0,1452 de chlore; il laissait 57,4 pour 100 de résidu.

Rapports. — Sulfate de baryte, 1 équivalent; chlore absorbé, $8^{équiv},35$.

La quantité d'oxygène absorbé par tous ces précipités était assez conforme aux résultats de M. Plessy, mais aucun d'eux ne contenait 5 équivalents de soufre pour 1 équivalent de base, et tous laissaient des résidus considérables à la calcination.

D'autres indices nous portaient encore à les considérer comme des mélanges.

Lorsqu'on reprend ces résidus par l'eau seule, il est très-difficile d'obtenir une dissolution limpide : elle dépose presque toujours du soufre pendant les filtrations. On se met à l'abri de cet inconvénient en humectant le sel que l'on veut dissoudre avec une très-petite quantité d'alcool; mais il reste souvent du soufre comme résidu. Aussi ces différents dépôts, repris par l'eau et reprécipités par l'alcool, absorbent souvent moins de chlore que ceux qui les ont fournis. Tant que le nombre des équivalents de chlore absorbé n'est pas inférieur à 7, le sel précipite en jaune par le nitrate mercureux; mais, passé ce terme, et à mesure qu'on se rapproche du nombre 4, on obtient avec ce réactif des précipités de plus en plus colorés en noir.

On voit que, dans ces expériences, les quantités de chlore absorbé ont été très-variables. On peut à volonté provoquer ces variations, et la quantité de chlore absorbé sera toujours d'autant plus faible, que l'opération aura été conduite avec plus de lenteur.

En présence de ces résultats, il faut admettre que la troisième opération a fourni des mélanges d'hyposulfate bisulfuré de baryte

$$S^4O^5, BaO, 2HO,$$

et d'un sel d'un nouvel acide plus sulfuré, qui a été obtenu presque pur dans la première et la deuxième opération. Cet acide serait formé de 5 équivalents de soufre combinés à un nombre pareil d'équivalents d'oxygène; le tout formant 1 molécule capable de saturer un seul équivalent de base. Sa formule serait, par conséquent,

$$S^5O^5, MO.$$

On voit que cette formule est exactement celle que M. Wackenroder (1) a attribuée provisoirement au nouvel acide dont il a supposé la formation dans la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux aqueux. Mais rien ne prouve jusqu'à présent que M. Wackenroder ait obtenu un acide contenant 5 équivalents d'oxygène, car il n'a fait aucune tentative pour doser cet élément dans son acide; et le dosage du soufre même ne lui a donné que des résultats tellement discordants, que l'on a peine à s'expliquer comment il a été conduit à la formule consignée dans son Mémoire. D'un autre côté, comme les caractères des dissolutions de l'acide de ce chimiste paraissent différer de ceux des dissolutions de l'acide S^5O^5 que nous avons obtenu; et que, du reste, M. Wackenroder n'a encore isolé aucun sel cristallisé de son acide; qu'il indique même que la combinaison de son acide avec la baryte est soluble dans l'alcool et l'éther, et ne peut être séparée de sa dissolution

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, page 144.

aqueuse concentrée par ces véhicules, conditions dans lesquelles nous précipitons le nôtre, nous attendrons, pour nous prononcer sur ce sujet, que nous ayons terminé entièrement les expériences que nous avons entreprises sur la réaction indiquée par M. Wackenroder (1).

Quoi qu'il en soit, le sel que nous avons obtenu contient un acide qui complète la série nouvelle des acides du soufre, dans laquelle on a déjà rangé trois composés différents : il se place immédiatement après l'acide que nous avons découvert en 1842.

Nous ne pouvons nous dispenser ici d'attirer l'attention des chimistes sur l'isomérie du nouvel acide avec l'acide hyposulfureux. Ces deux acides ont, en effet, la même composition en centièmes ; tous les deux sont formés de

Oxygène	33,33
Soufre	66,67
	100,00

Et cependant ils sont bien distincts et diffèrent par toutes leurs propriétés. Leur molécule chimique n'est pas la même, et leur capacité de saturation est très-différente. Pour trouver des cas analogues, on est forcé de chercher parmi les combinaisons du carbone, et ce fait remarquable vient à l'appui du rapprochement que M. Berzelius a fait le premier dans son *Traité de Chimie*, entre la composition des nouveaux acides du soufre et celle des composés de la chimie organique.

---

(1) Ce Mémoire était publié lorsque nous avons appris, par la lecture du numéro de novembre 1847 du *Journal de Pharmacie et de Chimie*, que les expériences de M. Wackenroder avaient été reprises par M. G.-A. Lenoir ; et les résultats de l'analyse de ce dernier sont tellement semblables aux nôtres, qu'il est évident que les deux acides obtenus dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide sulfhydrique, et celle de l'eau sur les chlorures de soufre, malgré les conditions si différentes dans lesquelles elles se produisent, sont parfaitement identiques.

Avant d'aller plus loin, et avant d'indiquer les caractères de l'acide S^5O^5, MO, nous croyons utile de dire quelques mots sur les dénominations que l'on a données aux acides du soufre de cette série. En France, on est convenu de donner à ces acides le nom d'*acides hyposulfuriques*, en faisant suivre ce nom générique des mots *monosulfuré* ou *bisulfuré*, qui indiquent le nombre d'équivalents de soufre que contient le composé en dehors de l'acide hyposulfurique de MM. Gay-Lussac et Welter. En appliquant cette nomenclature, le nouvel acide devrait s'appeler *acide hyposulfurique trisulfuré*.

Mais M. Berzelius (*Annuaire* de 1844), qui considère comme probable que le soufre est renfermé dans ses acides à des états allotropiques différents, les divise en quatre catégories, savoir : 1° En acides renfermant 1 atome de radical, et qu'il appelle *acides monothioniques*. Ici se placent l'acide sulfurique et l'acide sulfureux, qui changent leurs anciennes dénominations contre celles d'acides thionique et thioneux. 2° En acides renfermant 2 atomes de radical, acides dithioniques, qui sont les acides hyposulfurique et hyposulfureux, qui deviennent acides dithionique et dithioneux. 3° En acides à 3 atomes de radical, acides trithioniques. Ici se range l'acide de M. Langlois. 4° L'acide tétrathionique ou acide à 4 atomes de radical. Enfin, l'acide dont il est question dans ce Mémoire formerait une cinquième classe, et porterait le nom d'*acide pentathionique*, nom qui a déjà été donné par M. Wackenroder à l'acide dont il n'a pas déterminé la composition.

Mais nous trouvons à cette nomenclature de graves inconvénients : d'abord elle détruit des noms anciens tellement répandus et tellement sanctionnés par l'usage, que l'on parviendrait difficilement à les remplacer par des noms nouveaux. Les divisions adoptées par M. Berzelius tendent aussi à faire admettre que le soufre existe dans ces corps à

des états allotropiques différents, hypothèse qui jusqu'à présent n'a été justifiée par aucun fait. D'un autre côté, il suffit de résumer les propriétés des acides découverts dans ces dernières années pour reconnaître aussitôt qu'ils appartiennent tous à la même famille, et qu'il existe une si grande analogie entre eux, qu'il nous semble impossible de les séparer.

Aussi croyons-nous préférable de nous en tenir aux faits, en adoptant des noms qui ne font rien préjuger sur la constitution intime de cette classe de corps, en attendant qu'une étude plus complète ait mieux éclairé la nature de ces composés.

Les noms d'acides *hyposulfurique, mono-*, *bi-* ou *trisulfuré,* qui ont été adoptés tout d'abord, sont cependant un peu longs; aussi proposerons-nous de donner le nom de *série thionique* à la série des acides du soufre à 5 équivalents d'oxygène, tout en laissant celui de *série sulfurique* aux acides dans lesquels le radical ne varie pas. Le nombre des équivalents du soufre serait indiqué par les particules grecques indiquant les nombres 2, 3, 4 et 5 qui précéderaient le nom générique. On aurait ainsi les acides

Dithionique.....	S^2O^5,	acide hyposulfurique de MM. Gay-Lussac et Welter;
Trithionique	S^3O^5,	acide sulfhyposulfurique de M. Langlois;
Tétrathionique...	S^4O^5,	acide découvert par nous en 1842;
Pentathionique ..	S^5O^5,	acide décrit dans ce Mémoire.

Ces noms sont déjà adoptés en Allemagne pour chacun de ces acides, ce qui nous les a fait préférer malgré ce que leur prononciation a de difficile; mais nous les choisissons sans y attacher aucune idée théorique, et nous laissons aux acides sulfurique, sulfureux et hyposulfureux les noms qu'ils ont portés jusqu'ici.

Cette nomenclature, qui classe déjà d'une manière très-simple les nombreux acides du soufre, a en outre l'avantage

de conserver une place prête aux acides qui restent probablement encore à découvrir.

Examen du pentathionate de baryte.

Le sel qui a servi à cet examen avait été fourni par la deuxième opération; chaque équivalent, déterminé d'après le poids du résidu de la calcination, absorbait $9^{\text{équiv}},81$ de chlore.

Ce sel est blanc et cristallise facilement en aiguilles bien nettes, mais plus courtes que celles du tétrathionate de baryte. Il est plus soluble et plus altérable que ce dernier.

Il est transformé complétement en acide sulfurique par le chlore et les hypochlorites; le permanganate de potasse reste coloré dans sa dissolution et ne se décolore qu'en présence d'un grand excès d'acide.

Il n'absorbe pas l'iode : ce caractère est d'autant plus important, que les hyposulfites sont transformés par l'iode en acide tétrathionique.

Lorsqu'on le chauffe dans un tube jusqu'à décomposition complète, il donne du soufre, de l'acide sulfureux et du sulfate de baryte. Lorsqu'il est hydraté, il donne aussi de l'acide sulfhydrique.

Ce sel est difficile à distinguer du tétrathionate de baryte; nous ne le distinguons jusqu'à présent que par sa composition.

Lorsqu'on traite une dissolution de pentathionate de baryte par une quantité convenable d'acide sulfurique, on obtient l'acide pentathionique étendu d'eau. Cet acide ressemble aux autres acides de la série, et surtout à l'acide tétrathionique: sa saveur est acide et légèrement amère; il rougit fortement le tournesol, et éprouve les mêmes décompositions que lorsqu'il est combiné aux bases. Du reste, nous avons peu étudié ce composé à l'état de liberté, et c'est surtout le pentathionate de baryte qui a été l'objet de notre examen.

Le dosage des éléments de ce sel a été fait avec le plus

grand soin; nous avons déjà vu que sa molécule contient 5 équivalents de soufre.

Un sel anhydre de la composition que nous assignons au pentathionate de baryte laisserait 59,29 pour 100 de résidu à la calcination. Jamais dans nos expériences le poids du résidu n'a atteint ce chiffre élevé : nous en avons cherché la cause.

Nous avons dit, en commençant, que ces sels retenaient toujours de l'alcool: nous n'avons pas tardé à reconnaître qu'ils en contiennent quelquefois des quantités considérables, et que souvent l'alcool y remplace presque entièrement l'eau d'hydratation; ce qui explique la faible quantité de résidu que l'on obtient quelquefois.

Pour nous assurer de la nature de la matière volatile contenue dans le sel qui laissait 51,6 pour 100 de résidu, nous en avons décomposé une petite quantité dans un tube recourbé, bouché à ses deux bouts; on a chauffé à la lampe l'extrémité qui contenait le sel, et un liquide est venu se condenser à l'extrémité opposée.

Ce liquide était très-fluide, son odeur était alliacée; il brûlait facilement avec une flamme blanc-verdâtre; enfin, il avait tous les caractères de l'alcool mêlé à des traces de sulfure d'éthyle.

Le sel qui a fourni ce liquide laissait, à la calcination, 51,6 pour 100 de résidu; il ne contenait pas, par conséquent, 1 équivalent d'alcool, puisqu'un sel de cette composition n'aurait laissé que 48,05. Dans nos expériences, nous n'avons jamais eu un résidu inférieur à 50 pour 100. Nous pensons que l'excès de poids que nous avons obtenu doit être attribué à ce que le sel alcoolaté était mêlé à une certaine quantité de sel hydraté, et aussi à ce qu'il contenait des traces de tétrathionate, comme l'indique, du reste, la quantité de chlore absorbé, qui n'est pas exactement de 10 équivalents.

Quoi qu'il en soit, ce sel, repris par l'eau et reprécipité

par de l'éther additionné de très-peu d'alcool, a donné un produit qui absorbait très-sensiblement 10 équivalents de chlore, qui laissait 54 pour 100 de résidu à la calcination, et qui ne contenait pas d'alcool.

Ce résidu correspond à un sel de la formule

$$S^5O^5, BaO, 2HO,$$

qui donnerait 54,3.

Ce sel contiendrait donc 2 équivalents d'eau comme les autres sels barytiques de la série thionique.

Il est à remarquer que la présence de l'alcool donne de la stabilité à l'acide pentathionique; ainsi, l'hydrate, renfermé dans des flacons bien bouchés, jaunit d'un jour à l'autre et se détruit, tandis que l'alcoolate peut se conserver des mois entiers sans altération.

Malheureusement, nous n'avons pu saisir encore les circonstances dans lesquelles ce dernier se forme de préférence à l'autre.

Nous avons étudié avec soin les produits de la décomposition spontanée du pentathionate de baryte, et cette étude nous a permis d'expliquer d'une manière satisfaisante tous les phénomènes observés pendant sa préparation, et, en même temps, elle a pleinement confirmé la formule que nous avons assignée à ce nouvel acide.

Une dissolution aqueuse de pentathionate de baryte ne reste pas longtemps transparente, elle ne tarde pas à se troubler; il se forme bientôt un dépôt de soufre qui peu à peu cristallise sur les parois du vase. Ce dépôt de soufre est souvent accompagné de sulfate de baryte, et, dans ce cas, la liqueur prend l'odeur caractéristique de l'acide sulfureux; mais la formation de ces derniers produits n'est pas constante, et la quantité varie suivant la température. On en obtient beaucoup à l'ébullition, et fort peu à la température ordinaire.

Pendant la formation de ces dépôts, la liqueur éprouve

des modifications profondes qu'il est facile de suivre en fractionnant les liqueurs et les analysant au moyen de l'alcool, à différentes époques.

On remarque qu'à mesure que l'on s'éloigne du point de départ, les sels que l'on obtient absorbent des quantités de chlore de plus en plus faibles. Dans les premiers jours, on obtient des cristaux qui absorbent de 8 à 9 de chlore, et se comportent comme les produits décrits plus hauts de la troisième opération. Plus tard, il arrive un moment où l'on retire de la liqueur du tétrathionate de baryte presque pur et absorbant presque exactement 7 équivalents de chlore; puis enfin, à partir de ce point, la liqueur, qui jusque-là avait toujours précipité en jaune avec l'azotate mercureux, commence à donner avec ce réactif des précipités de plus en plus noirâtres, jusqu'au moment où elle ne contient plus que du trithionate de baryte qui n'absorbe que 4 équivalents de chlore seulement.

Quant à l'acide sulfureux et à l'acide sulfurique qui accompagnent toujours la formation de ces différents sels, ils proviennent évidemment de la décomposition ultime d'une portion de ces sels eux-mêmes; car on sait que tous les acides de la série thionique se décomposent finalement en soufre, acide sulfureux et acide sulfurique, et l'acide de MM. Gay-Lussac et Welter, qui est le plus stable de la série, se dédouble lui-même en acide sulfureux et acide sulfurique.

Les acides thioniques paraissent être d'autant plus stables qu'ils contiennent moins de soufre : ceci explique les difficultés énormes que présente la préparation de l'acide pentathionique.

Nous pensons donc, d'après l'ensemble de nos recherches, que, dans la réaction du perchlorure de soufre sur l'acide sulfureux aqueux, l'acide pentathionique existe seul dans les liqueurs, à un instant donné de l'opération; mais cet instant est de courte durée. A peine est-il formé, que les deux décompositions que nous venons d'indiquer com-

mencent, se continuent simultanément, et donnent naissance à tous les produits que nous avons retirés des liqueurs : au soufre, à l'acide sulfurique, au tétrathionate de baryte, que l'on a tant de peine à séparer du pentathionate, et enfin au trithionate que l'on sépare des dernières eaux mères.

Cette décomposition permet d'expliquer facilement pourquoi M. Plessy, dans ses recherches, a obtenu quelquefois des résultats très-divers; pourquoi il n'obtenait, dans certaines opérations, que du tétra- ou du trithionate, sans avoir besoin de supposer, comme lui, que le perchlorure avait été ramené à l'état de protochlorure par l'acide sulfureux employé ; ce qui est difficile à admettre de la part d'un composé chloré qui n'a pas la propriété de décolorer l'indigo. On comprend aussi comment, dans d'autres circonstances, il n'obtenait que des mélanges qui absorbaient 8 ou 9 équivalents de chlore.

Mais ce qui se comprend moins facilement, c'est qu'il ait pu considérer ces dépôts comme des sels purs, surtout quand il reconnaissait lui-même que leurs dissolutions, décomposées par le sulfate de potasse, ne donnaient jamais, par l'alcool, que du tétrathionate de potasse, et qu'il ait pu obtenir, à la calcination, des dépôts de plus en plus légers, à mesure que le sel abandonnait du soufre en se décomposant.

Action de l'acide sulfureux aqueux sur le protochlorure de soufre.

M. Plessy, comme nous l'avons dit au commencement de ce Mémoire, a cru devoir admettre que le protochlorure et le perchlorure de soufre, sous la double influence de l'eau et de l'acide sulfureux, donnaient naissance à des produits différents. Son opinion a un peu varié touchant la nature de ces produits ; mais ce qu'il a toujours regardé comme positif, c'est que le composé que l'on obtient avec le proto-

chlorure n'absorbe jamais plus de 7 équivalents de chlore. Cette conclusion est en désaccord complet avec nos expériences, et il nous suffira d'en citer les résultats pour démontrer que le protochlorure agit absolument comme le perchlorure, et que la réaction ne diffère que par la quantité de soufre qui se sépare des liqueurs au début de l'expérience, et qui est d'autant plus considérable que le chlorure employé est plus saturé de soufre.

Il est tout à fait inutile d'indiquer avec détail la manière dont nous avons opéré; il nous suffira de dire que nous avons suivi les indications de M. Plessy, en ayant soin seulement d'opérer avec rapidité, surtout quand les liqueurs étaient peu acides, afin d'éviter autant que possible la décomposition des produits.

Le premier précipité obtenu par l'alcool dans la liqueur barytique ne contenait pas de chlorure de barium, et donnait un précipité d'un beau jaune par l'azotate mercureux; il laissait 56 pour 100 de résidu. Ce résidu était du sulfate barytique pur : $0^{gr},1$ de ce sel absorbait 0,153 de chlore, c'est-à-dire $9^{équiv},3$. Le second précipité obtenu, qui aurait probablement absorbé plus de chlore, était mêlé à une trop grande quantité de chlorure de barium, et n'a pu être analysé.

Ce premier produit a été repris par l'eau; mais, pendant la nuit, il s'était décomposé : aussi ne put-il se dissoudre en entier, et laissa-t-il un abondant dépôt de soufre.

Il était évident que nous nous trouvions dans les conditions les moins favorables, et que le nouveau sel obtenu par l'alcool devait absorber moins de chlore que celui qui l'avait fourni. Cela arriva, en effet; mais la quantité de chlore absorbé fut encore supérieure à 7, et atteignit le chiffre de 7,8.

Ce résultat était facile à expliquer; cependant nous avons cru utile de confirmer l'interprétation que nous donnons à la réaction par le dosage de la quantité du soufre contenu

dans ce dernier sel ; il était évident qu'elle devait être de plus de 4 équivalents.

Un gramme de ce sel a été calciné, et a laissé 59,4 pour 100 de résidu.

Un gramme du même sel a été complétement oxydé par l'hypochlorite de potasse, et la liqueur, précipitée par le chlorure de barium, a fourni $1^{gr},934$ de sulfate de baryte, c'est-à-dire 3.25 le poids du résidu de la calcination.

Le sel contenait donc $4^{équiv},25$ de soufre.

Il est impossible de ne pas reconnaître l'identité des résultats de cette expérience avec ceux que nous avons obtenus en nous servant de perchlorure de soufre. Là, encore, se retrouvent l'acide pentathionique et les produits de sa décomposition.

Ici se terminent les observations que nous avons cru utile de faire sur le récent travail de M. Plessy ; il nous resterait à indiquer le rôle que joue, dans cette réaction, chacun des produits employés. Il nous serait facile de prouver que celui de l'acide sulfureux est des plus secondaires, et que c'est bien à tort que l'on s'en est exagéré l'importance. Mais ces considérations trouveront mieux leur place dans un travail, presque terminé, que nous avons entrepris sur les chlorures de soufre et leur décomposition par l'eau, travail qui formera la seconde partie de ce Mémoire, et que nous avons été obligés de suspendre jusqu'à l'hiver, à cause des fatigues que nous causaient les vapeurs de ces composés. Nous croyons cependant pouvoir dire, dès à présent, que les chlorures de soufre, qui jusqu'ici ont été obtenus à l'état de liberté, ont la plus grande analogie avec les composés dont nous nous sommes occupés dans ce Mémoire, et que leur décomposition par l'eau prouve évidemment qu'ils ont la même constitution que les acides de la série thionique.

MÉMOIRE SUR DES PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES DE L'IODE, DU PHOSPHORE, DE L'ACIDE AZOTIQUE, etc. (1);

PAR M. NIÉPCE DE SAINT-VICTOR,
Lieutenant de cavalerie dans la garde municipale.

PREMIÈRE PARTIE. — *De l'iode et de ses effets.*

Je crois être le premier qui aie découvert dans l'iode une propriété que l'on était loin d'y soupçonner, la propriété de se porter sur les noirs d'une gravure, d'une écriture, etc., à l'exclusion des blancs. Ainsi, une gravure est soumise à la vapeur d'iode pendant cinq minutes environ à une température de 15 à 20 degrés; on emploie 15 grammes d'iode par décimètre carré (il faudrait plus de temps si la température était moins élevée); on applique cette gravure sur du papier collé à l'amidon, en ayant soin préalablement de le mouiller avec une eau acidulée à 1 degré d'acide sulfurique. C'est la seule substance qui, jusqu'à présent, donne un peu de solidité aux dessins: malgré cela, ils finissent par disparaître à l'air et à la lumière; mais en les collant sous une feuille de verre, on peut les conserver très-longtemps. Les épreuves, après avoir été pressées avec un tampon de linge, présentent un dessin d'une admirable pureté; mais, en séchant, il devient vaporeux. Ce qu'il y a de plus extraordinaire, c'est que l'on peut tirer plusieurs exemplaires de la même gravure sans lui faire subir de nouvelles préparations, et les dernières épreuves sont toujours les plus nettes: car, en laissant très-longtemps la gravure exposée à la vapeur d'iode, les blancs finissent par s'en imprégner, si le papier est collé à l'amidon; mais les noirs dominent toujours, quelle que soit la durée de l'exposition.

---

(1) Déposé en deux parties à l'Académie des Sciences, le 22 juin 1846, et le 11 janvier 1847.

Il est bien entendu que la gravure n'est nullement altérée, et que l'on peut la reproduire à l'infini.

J'ai trouvé le moyen de reproduire par le même procédé toute espèce de dessin, soit que celui-ci ait été fait à l'encre grasse ou aqueuse (pourvu que celle-ci ne contienne pas de gomme), soit qu'il l'ait été à l'encre de Chine ou à la mine de plomb; en un mot, tout ce qui a trait peut être reproduit, seulement il faut faire subir à ces dessins les préparations suivantes : On les plonge pendant quelques minutes dans une eau légèrement ammoniacale, puis on les passe dans une eau acidulée avec les acides sulfurique, azôtique et chlorhydrique, et on les laisse sécher : c'est alors qu'on les expose à la vapeur d'iode, et qu'on répète le procédé décrit plus haut. Par ce moyen, on parvient à décalquer des dessins qui jusqu'ici n'auraient pu l'être autrement, lors même qu'ils seraient dans la pâte du papier. On peut aussi ne reproduire qu'une des deux images qui se trouvent sur le *recto* et le *verso* d'une même feuille de papier.

J'ai indiqué la nécessité que le papier qui doit recevoir le dessin d'une gravure eût été collé avec de l'amidon, parce qu'en effet, la matière colorée du dessin est l'iodure d'amidon; d'après cela, j'ai eu l'idée d'enduire d'empois la surface de plaques de porcelaine, de verre opale, d'albâtre et d'ivoire, et d'opérer ensuite comme j'opérais sur le papier : le résultat, comme je l'avais prévu, a été d'une supériorité incontestable, relativement aux dessins produits sur simple papier collé à l'amidon.

Lorsque le dessin résultant de cette opération est parfaitement sec, on y passe un vernis à tableau; et si on peut le mettre sous verre, il acquiert une telle fixité, que j'en ai conservé depuis plus de huit mois sans aucun changement notable.

Lorsque je veux reproduire une gravure, je me sers de préférence de verre opale, derrière lequel je colle une feuille de papier pour le rendre moins transparent : on ob-

tient sur cette plaque une épreuve renversée; mais en opérant sur une feuille de verre ordinaire que l'on retourne ensuite, l'épreuve se trouve alors redressée, et il suffit de placer une feuille de papier derrière, pour faire ressortir le dessin. On peut aussi le conserver comme vitrail; mais, dans ce cas, il faut placer le dessin entre deux feuilles de verre, afin de le préserver de tout contact et en assurer la solidité.

Cette dernière application sera très-avantageuse pour la fantasmagorie.

On peut obtenir des dessins de plusieurs couleurs, telles que du bleu, du violet et du rouge, suivant que l'amidon est plus ou moins cuit; dans le premier cas, il porte au rouge.

On obtient du bistre plus ou moins foncé en soumettant une épreuve à la vapeur d'ammoniaque; mais elle reprendrait sa couleur primitive, si on la vernissait après cette opération. Conséquemment, on ne peut donc vernir une épreuve ainsi modifiée par l'ammoniaque.

Je parlerai maintenant des épreuves que l'on peut obtenir sur différents métaux. Ainsi, en exposant une gravure à la vapeur d'iode (pendant quelques minutes seulement, afin d'éviter que les blancs s'en imprègnent); l'appliquant ensuite (sans la mouiller) sur une plaque d'argent, la mettant sous presse, on a, au bout de cinq à six minutes, une reproduction des plus fidèles de la gravure; en exposant ensuite cette plaque à la vapeur du mercure, on obtient une image semblable à l'épreuve daguerrienne.

Sur le cuivre, on opère comme il vient d'être dit pour l'argent, et l'on soumet ensuite cette plaque à la vapeur de l'ammoniaque liquide, que l'on chauffe un peu afin que le dégagement soit plus fort; mais il faut avoir l'attention de n'exposer la plaque de cuivre que lorsque les premières vapeurs se sont échappées de la boîte: car, pour cette opération, il en faut une dans le genre de celle dont on se sert

pour le mercure. On nettoie ensuite cette même plaque avec de l'eau pure et un peu de tripoli. Après cette opération, l'image apparaît en noir comme la précédente; et, de plus, la modification produite par le contact de l'ammoniaque s'étend à une telle profondeur dans la plaque, qu'elle ne peut disparaître qu'en usant sensiblement le métal même.

Ce dernier procédé pourra faciliter le travail de la gravure au burin.

On peut aussi reproduire sur du fer, du plomb, de l'étain et du laiton; mais je ne connais pas de moyen d'y fixer l'image.

Des nombreuses et nouvelles expériences que j'ai faites sur l'iode, je ne citerai ici que celles dont les résultats sont certains. Ainsi, j'ai huilé une gravure à l'encre grasse, et lorsqu'elle a été sèche, je l'ai exposée à la vapeur d'iode. Les épreuves ont été analogues aux précédentes, sauf que le dessin était moins apparent. J'ai ensuite crayonné des dessins sur une feuille de papier blanc (collé à l'amidon) avec du fusain, de l'encre aqueuse (sans gomme) et du plomb : eh bien, tous se sont reproduits et se reproduisent encore plus nettement lorsqu'ils ont été tracés sur papier préparé pour la peinture à l'huile. J'ai pris ensuite un tableau à l'huile (non verni), et je l'ai reproduit également, à l'exception de certaines couleurs composées de substances qui ne prennent pas l'iode. Il en est de même des gravures coloriées. On comprendra cela quand je dirai qu'une gravure soumise à la vapeur de mercure ou du soufre ne prend plus l'iode; il en est de même si on la trempe dans du nitrate de mercure étendu d'eau, dans du nitrate d'argent, dans des sulfates de cuivre, de zinc, etc.; l'oxyde de cuivre, le minium, l'outremer, le cinabre, l'orpin, la céruse, la gélatine, l'albumine et la gomme produisent le même effet. Cependant des dessins faits avec ces matières peuvent se reproduire en leur faisant subir, avec quelques modifications, la préparation indiquée plus haut; aussi, puis-je dire

que je n'ai pas trouvé de dessins que je n'aie pu reproduire, à l'exception de ceux qui sont faits avec l'iodure d'amidon.

Je parlerai maintenant d'une seconde propriété que j'ai reconnue à l'iode, et qui est tout à fait indépendante de la première : c'est celle dont elle jouit de se porter sur les dessins en relief et sur tous les corps qui offrent des tranches, quelles qu'en soient la couleur et la composition.

Ainsi, tous les timbres secs sur papier blanc se reproduisent parfaitement.

Les tranches d'une bande de verre ou de marbre se reproduisent également; les mêmes effets ont lieu avec d'autres fluides élastiques, gaz ou vapeurs, tels que la fumée du phosphore exposé à l'air et la vapeur de l'acide azotique. Mais l'iode n'en a pas moins la propriété dont j'ai parlé au commencement, puisque j'ai obtenu les résultats suivants. J'ai réuni un morceau de bois blanc et un morceau d'ébène; après les avoir collés, je les ai rabotés ensemble, ce qui m'a donné une tablette blanche et noire parfaitement plane; je l'ai ensuite soumise à la vapeur d'iode, puis appliquée sur une plaque de cuivre : la bande noire seule s'est reproduite. J'ai fait de pareils assemblages avec de la craie et une pierre noire, avec de la soie blanche et de la noire, et j'ai toujours obtenu les mêmes résultats.

Tous ces phénomènes se manifestent dans l'obscurité la plus grande que l'on puisse obtenir, aussi bien que dans le vide.

Je répéterai ici que, si on laisse trop longtemps les objets exposés à la vapeur d'iode, les blancs finissent par s'en imprégner, mais les noirs se distingueront toujours sur la plaque du métal d'une manière frappante.

J'ai fait également des expériences avec le chlore et le brome : le premier m'a donné les mêmes résultats que l'iode; mais le dessin reproduit est si faible, qu'il faut souffler sur le métal pour l'apercevoir, ou bien soumettre la plaque de

cuivre à la vapeur d'ammoniaque, et la plaque d'argent à la vapeur du mercure, pour qu'il apparaisse visiblement.

Je n'ai rien obtenu avec le brome : toutes mes expériences ont été faites sur des plaques d'argent ou de cuivre.

Il est une expérience que je crois devoir citer dans l'intérêt de la théorie : c'est qu'ayant appliqué une couche d'empois sur du plaqué d'argent propre au daguerréotype et sur du cuivre, le dessin d'une gravure que je comptais reproduire sur la couche d'empois s'est fixé sur le métal sans laisser de trace sensible sur la couche d'empois : il est donc clair que l'iode a passé au métal, en faveur d'une affinité supérieure à celle qu'il a pour l'amidon.

DEUXIÈME PARTIE. — *Du phosphore.*

J'ai trouvé au produit de la combustion lente du phosphore exposé à l'air libre la même propriété qu'à l'iode, de se porter sur les noirs d'une gravure et de toute espèce de dessins, quelle que soit la nature chimique du noir.

Ainsi, en soumettant une gravure à la vapeur du phosphore brûlant lentement dans l'air, et l'appliquant ensuite sur une plaque de suivre, la mettant sous presse pendant quelques minutes, la soumettant à la vapeur de l'ammoniaque liquide, on a un dessin parfaitement net et très-bien fixé (*voir* l'épreuve déposée le 22 juin). Le dessin n'apparaît nullement lorsqu'on sépare le dessin de la plaque de cuivre, et il faut absolument recourir à l'ammoniaque pour le rendre visible; de même que, si on veut l'avoir sur une plaque d'argent, il faut soumettre celle-ci à la vapeur du mercure.

J'ai tracé des raies noires et blanches avec des couleurs à l'huile sur de la toile à tableaux; je les ai soumises à cette même vapeur, et les bandes noires seulement se sont reproduites sur la plaque de métal; c'est-à-dire que les noires s'étant imprégnées de vapeur, et qu'ayant été mises

en contact avec du cuivre, la matière de la vapeur a agi sur le métal, et les bandes blanches qui n'en contenaient pas ont laissé le cuivre à nu. Cette plaque ayant été soumise à la vapeur d'ammoniaque, l'image est devenue très-visible.

Quelle que soit la durée de l'exposition d'une gravure à la vapeur du phosphore, les noirs seuls s'en imprègnent; mais dans le cas où elle resterait longtemps, le dessin apparaît un peu sur la plaque, comme si l'on y avait tracé des caractères avec un morceau de phosphore; et en la soumettant à la vapeur d'ammoniaque, le dessin apparaît comme en relief.

Une plaque d'argent ou de cuivre, soumise à cette même vapeur, reproduit par contact toute espèce de dessins, et donne une épreuve positive. Il est entendu que, pour faire paraître les dessins, il faut les exposer au mercure ou à l'ammoniaque.

La vapeur du sulfure d'arsenic jaune (orpiment) chauffé dans l'air donne à la gravure qu'on y expose pendant cinq minutes environ la propriété d'imprimer sa propre image à une plaque de cuivre ou d'argent poli, sur laquelle on la presse sans aucune autre préparation. C'est une opération très-facile à faire, et qui, par cela même, pourra être très-utile au graveur au burin.

Troisième partie. — *De l'acide azotique.*

Avec l'acide azotique, j'ai obtenu les résultats suivants :

En soumettant une gravure (quelle que soit la composition du noir) à la vapeur qui se dégage de l'acide azotique pur, l'appliquant ensuite sur une plaque d'argent ou de cuivre, l'y laissant pendant quelques minutes, on obtient une épreuve négative très-visible. Les blancs sont chargés d'une vapeur blanche, et les noirs sont le cuivre pur.

Une gravure huilée, et des caractères tracés avec du fusain sur du papier blanc, m'ont donné les mêmes résul-

tats. J'ai ensuite soumis à la même vapeur une tablette composée de bois blanc et d'ébène, et la bande blanche seule s'est reproduite.

Je préviens que si on laisse longtemps une gravure exposée à la vapeur de cet acide, les noirs finissent par s'imprégner comme les blancs, et que la plaque de métal sur laquelle on a appliqué la gravure se trouve alors recouverte d'une couche uniforme qui n'offre plus aucune trace de dessin.

Une gravure ne peut servir qu'à faire une ou deux épreuves au plus : il faut, après cela, la laisser à l'air vingt-quatre heures avant de pouvoir opérer de nouveau, et souvent elle ne reproduit plus son image. On voit par là que l'effet n'est pas caractérisé, comme il l'est avec l'iode et le phosphore.

Cette vapeur se porte également sur les reliefs et sur les tranches : ainsi un tableau à l'huile et des timbres secs se reproduisent très-bien par ce moyen.

Les mêmes effets ont lieu avec le chlorure de chaux sec; seulement il faut le chauffer un peu avant d'exposer la gravure à la vapeur qui se dégage de cette substance, et qui donne, comme l'acide azotique, une épreuve négative.

ANNEXE AU MÉMOIRE PRÉCÉDENT.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 25 octobre 1847.)

Ayant pris des plumes d'oiseaux présentant du noir et du blanc (comme celles des ailes de la pie ou de la queue du vanneau), les ayant soumises à la vapeur d'iode, les noirs se sont distingués des blancs d'une manière sensible; et j'ai fait avec la même plume huit à dix épreuves sur cuivre, qui toutes m'ont donné une ligne de démarcation très-prononcée entre le noir et le blanc.

J'ai ensuite plongé une gravure dans de la teinture d'iode, et j'ai fini, après plusieurs épreuves successives sur papier collé à l'amidon, par avoir une épreuve positive parfaitement nette, comme si j'avais opéré avec la vapeur d'iode;

il en est de même si l'on trempe la gravure dans de l'eau d'iode.

Je dois prévenir que, dans la reproduction d'une gravure, tous les points noirs ou colorés qui se trouvent presque toujours dans la pâte du papier se reproduisent comme les traits de la gravure; il faut, dans ce cas, les faire disparaître de l'épreuve en les touchant avec de l'ammoniaque, ou par tout autre moyen.

Avant de quitter les épreuves positives pour passer aux négatives, je dirai que j'ai obtenu avec la pyrite de fer ce que j'avais obtenu avec le sulfure d'arsenic; cependant ce dernier est préférable sous le rapport de la facilité de l'exécution du procédé, et parce qu'il ne laisse aucune trace sur la gravure. Ces dessins résistent à l'eau forte.

J'ai également obtenu une épreuve positive avec le deutochlorure de mercure (sublimé corrosif); si l'on passe le dessin sur cuivre à la vapeur d'ammoniaque, il apparaît beaucoup mieux et se trouve très-bien fixé.

Je parlerai maintenant des épreuves négatives que j'ai obtenues avec des substances douées de la propriété de se porter sur les blancs d'une gravure de préférence aux noirs, telles que l'acide azotique. Voici ce que j'ai obtenu de nouveau avec cette substance : J'ai trempé des caractères d'impression dans de l'acide azotique pur (ayant eu l'attention de les retirer tout de suite); je les ai appliqués sur une plaque de cuivre, et les ayant enlevés après un certain temps, j'ai trouvé des caractères en relief ressemblant à une planche typographique.

Si l'on trempe une gravure dans de l'eau acidulée d'acide azotique, qu'on la laisse sécher jusqu'à ce qu'elle n'ait plus qu'un peu d'humidité, et qu'on l'applique ensuite sur une plaque de métal, on a une épreuve négative habituellement très-lisible; mais, dans le cas où elle ne le serait pas, il suffit de souffler sur la plaque pour faire paraître le dessin. Une plume noire et blanche, traitée de la même manière,

m'a donné également une épreuve où le blanc seul s'est reproduit : résultat inverse de celui qu'on obtient en imprimant sur le métal la plume qui a été exposée à la vapeur d'iode.

L'acide chlorhydrique produit à peu près le même effet que l'acide azotique ; mais ce dernier est bien préférable.

J'ai dit que le chlorure de chaux (hypochlorite de chaux) donnait une épreuve négative lorsqu'on soumet une gravure à la vapeur qui s'en dégage, résultat opposé à celui que produit le chlore. L'épreuve est encore négative si l'on plonge une gravure dans du chlorure de chaux liquide, tandis que l'épreuve est positive si on la trempe dans du chlore pur.

Lorsqu'une gravure est exposée au contact du chlorure de chaux dissous dans l'eau ou la vapeur qu'il exhale par sa chaleur, il arrive qu'en l'appliquant ensuite sur un papier de tournesol bleu, les blancs de la gravure sont reproduits en blanc ; tandis que, si la gravure est exposée au contact de l'eau de chlore ou à la vapeur qu'elle exhale, les noirs sont reproduits en rouge. Mais pour obtenir ces résultats, il faut surtout, pour le chlorure de chaux, élever la température à 40 degrés environ. Les mêmes effets ont lieu sur argent et sur cuivre.

De la photographie sur verre.

Quoique ce travail ne soit qu'ébauché, je le publie tel qu'il est, ne doutant pas des rapides progrès qu'il fera dans des mains plus exercées que les miennes, et par des personnes qui opéreront dans de meilleures conditions qu'il ne m'a été permis de le faire.

Je vais indiquer les moyens que j'ai employés, et qui m'ont donné des résultats satisfaisants, sans être parfaits ; comme tout dépend de la préparation de la plaque, je crois devoir donner la meilleure manière de préparer l'empois.

Je prends 5 grammes d'amidon, que je délaye avec 5 grammes d'eau, puis j'y en ajoute encore 95 grammes,

après quoi j'y mêle 35 centigrammes d'iodure de potassium, étendu dans 5 grammes d'eau. Je mets sur le feu : lorsque l'amidon est cuit, je le laisse refroidir, puis je le passe dans un linge, et c'est alors que je le coule sur les plaques de verre, ayant l'attention d'en couvrir toute la surface le plus également possible. Après les avoir essuyées en dessous, je les pose sur un plan parfaitement horizontal, afin de les sécher assez rapidement au soleil ou à l'étuve, pour obtenir un enduit qui ne soit pas fendillé, c'est-à-dire pour que le verre ne se couvre pas de cercles où l'enduit est moins épais qu'ailleurs (effet produit, selon moi, par l'iodure de potassium). Je préviens que l'amidon doit toujours être préparé dans un vase de porcelaine, et que la quantité de 5 grammes que je viens d'indiquer est suffisante pour enduire une dizaine de plaques, dites d'*un quart*. On voit par là qu'il est facile de préparer une grande quantité de plaques à la fois. Il importe encore de ne pas y laisser de bulles d'air, qui feraient autant de petits trous dans les épreuves.

La plaque étant préparée de cette manière, il suffira, lorsqu'on voudra opérer, d'y appliquer de l'*acétonitrate*, au moyen d'un papier trempé à plusieurs reprises dans cette composition; on prendra ensuite un second papier imprégné d'eau distillée, que l'on passera sur la plaque. Un second moyen consiste à imprégner préalablement la couche d'empois d'eau distillée, avant de mettre l'acétonitrate; dans ce dernier cas, l'image est bien plus noire, mais l'exposition à la lumière doit être un peu plus longue que par le premier moyen que j'ai indiqué.

On expose ensuite la plaque dans la chambre obscure, et on l'y tient un peu plus de temps peut-être que s'il s'agissait d'un papier préparé par le procédé Blanquart. Cependant j'ai obtenu des épreuves très-noires en 20 ou 25 secondes, au soleil, et en 1 minute à l'ombre (1). L'opération est conduite ensuite comme s'il s'agissait de papier, c'est-à-dire que

---

(1) En chauffant un peu la plaque, on peut opérer en moins de temps.

l'on se sert de l'acide gallique pour faire paraître le dessin, et du bromure de potassium pour le fixer.

Tel est le premier procédé dont je me suis servi; mais ayant eu l'idée d'employer l'albumine (blanc d'œuf), j'ai obtenu une supériorité remarquable sous tous les rapports, et je crois que c'est à cette dernière substance qu'il faudra donner la préférence.

Voici la manière dont j'ai préparé mes plaques : J'ai pris dans le blanc d'œuf (1) la partie la plus claire (cette espèce d'eau albumineuse), dans laquelle j'ai mis de l'iodure de potassium; puis, après l'avoir coulée sur les plaques, je l'ai laissée sécher à la température ordinaire (si elle était trop élevée, la couche d'albumine se gercerait). Lorsque l'on veut opérer, on applique l'acétonitrate en le versant sur la plaque, de manière à en couvrir toute la surface à la fois; mais il serait préférable de la plonger dans cette composition pour obtenir un enduit bien uni.

L'acétonitrate rend l'albumine insoluble dans l'eau et lui donne une grande adhérence au verre. Avec l'albumine, il faut exposer un peu plus longtemps à l'action de la lumière que quand on opère avec l'amidon. L'action de l'acide gallique est également plus longue; mais, en compensation, on obtient une pureté et une finesse de traits remarquables, et qui, je crois, pourront un jour atteindre à la perfection d'une image sur la plaque d'argent.

J'ai essayé les gélatines : elles donnent aussi des dessins d'une grande pureté (surtout si l'on a la précaution de les filtrer, ce qu'il est essentiel de faire pour toutes les substances), mais elles se dissolvent trop facilement dans l'eau. Si l'on veut employer l'amidon, il faudra choisir le plus fin : pour moi, qui n'ai employé que ceux du commerce; le meilleur que j'ai trouvé est celui de la maison Groult.

C'est en employant les moyens que je viens d'indiquer que j'ai obtenu des épreuves négatives. Quant aux épreuves

(1) Plus le blanc est frais, plus il a de viscosité.

positives, n'en ayant pas fait, je n'en parlerai pas; mais je présume que l'on peut opérer comme pour le papier, ou bien en mettant les substances dans l'amidon, mais non dans l'albumine, qu'il ne faudra même pas passer dans la dissolution de sel marin. Il faudra, pour cette dernière substance, plonger la plaque dans le bain d'argent.

Si l'on préfère continuer à se servir de papier, j'engagerai à l'enduire d'une ou deux couches d'empois ou d'albumine, et l'on aura alors la même pureté de dessin que pour les épreuves que j'ai faites avec l'iode; mais je crois que, pour la photographie, cela ne vaudra jamais un corps dur et poli, recouvert d'une couche sensible.

J'ajouterai que l'on pourra obtenir de très-jolies épreuves positives sur verre opale.

Ne peut-on pas espérer que, par ce moyen, on parvienne à tirer des épreuves de la pierre lithographique, ne serait-ce qu'en crayonnant le dessin reproduit, si l'on ne peut pas l'encrer autrement? J'ai obtenu de très-belles épreuves sur un *schiste* (pierre à rasoir) enduit d'une couche d'albumine. A l'aide de ce moyen, les graveurs sur cuivre et sur bois pourront obtenir des images qu'il leur sera très-facile de reproduire.

SUR LA CHLOROCYANILIDE ET QUELQUES AUTRES ANILIDES;

PAR M. AUG. LAURENT.

L'ammoniaque forme deux classes principales de combinaisons, les unes désignées ordinairement sous le nom de sels d'ammonium, les autres sous celui de sels d'ammoniaque. La première comprend tous les sels qui sont formés par l'union des hydracides et des oxacides hydratés avec l'ammoniaque; la seconde renferme les singulières combinaisons que cet alcali forme avec les anhydrides, c'est-à-dire avec les acides, les chlorides, les fluorides, etc., anhydres.

Quelques chimistes admettent que les corps composés qui ont servi à préparer ces dernières restent, après la combinaison, dans leur état primitif, c'est-à-dire que dans le sulfate d'ammoniaque, ou le sulfammon par exemple, les atomes sont disposés comme dans la formule suivante :

$$SO^3 + H^6N^2;$$

d'autres chimistes pensent, au contraire, que l'acide et l'ammoniaque n'existent plus dans cette combinaison, et qu'il faut la considérer comme une amide renfermant $SO^2, H^4N^2 + H^2O$.

J'ai déjà fait voir, dans un assez grand nombre de cas, que, lorsque l'ammoniaque se combine avec un oxacide anhydre, il se produit d'abord un acide particulier qui, en absorbant une nouvelle quantité d'ammoniaque, forme une combinaison saline analogue aux sels d'ammonium. Ainsi, suivant moi, le sulfate et l'oxalate anhydre d'ammoniaque sont du sulfamate et de l'oxamate d'ammonium.

Les chlorides, les fluorides se comportent-ils comme les oxacides anhydres? Le fluoride silicique ammoniacal est-il un fluosilicamate d'ammonium, ou un mélange, ou simplement, comme on l'admet généralement, une combinaison qui renferme du fluoride silicique et de l'ammouiaque?

M. Gerhardt a déjà fait voir que le perchlorure de phosphore ammoniacal n'est qu'un mélange de chlorophosphamide et de sel ammoniac.

Nous avons encore démontré que, lorsqu'on traite le chlorure de cyanogène solide par l'ammoniaque, il se forme un mélange de chlorocyanamide et de sel ammoniac.

Je viens d'examiner l'action que ce même chlorure exerce sur l'aniline, et, comme on devait s'y attendre, les résultats sont analogues à ceux que l'on obtient avec l'ammoniaque.

On pulvérise du chlorure solide de cyanogène; on le jette peu à peu dans un ballon qui renferme de l'aniline, de

l'eau tiède et une petite quantité d'alcool suffisante pour maintenir l'aniline en dissolution. Le chlorure de cyanogène détermine immédiatement la précipitation d'une matière blanche pulvérulente : c'est la chlorocyanilide. Pour la purifier, on la lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool, et on la dessèche.

Cette anilide est insoluble dans l'eau et un peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare, par le refroidissement, sous la forme de très-petites lamelles allongées qui ont beaucoup d'éclat tant qu'elles sont au milieu de la dissolution ; elle est susceptible de cristalliser par fusion, mais elle ne peut pas distiller sans décomposition.

I. $0^{gr},350$ de matière ont donné avec l'oxyde de cuivre 0,780 d'acide carbonique et 0,130 d'eau.

II. $0^{gr},350$ de matière ont donné avec la chaux et le nitrate d'argent 0,168 de chlorure argentique.

D'après le calcul suivant, on devrait avoir (1) :

		Calculé.	Trouvé.
C^{15}	1125	60,80	60,80
H^{12}	75	4,03	4,12
Cl..........	221	11,90	11,80
N^{5}	437	23,27	23,28
	1858	100,00	100,00

Cette analyse nous fait voir que 1 équivalent de chlorure de cyanogène, en réagissant sur 4 équivalents d'aniline, donne 1 équivalent de chlorocyanilide et 2 équivalents de chlorhydrate d'aniline :

$$C^3N^3Cl^3 + 4\,C^6H^7N = \underbrace{(C^3N^3Cl + C^{12}H^{12}N^2)}_{\text{chlorocyanilide}} + 2(ClH + C^6H^7N);$$

on a, d'un autre côté, avec l'ammoniaque,

$$C^3N^3Cl^3 + 4\,H^3N = \underbrace{(C^3N^3Cl + H^4N^2)}_{\text{chlorocyanamide}} + 2(ClH + H^3N),$$

(*) C = 75 H = 6,25.

la chlorocyanilide correspondant à la chlorocyanamide. J'aurais désiré voir si, comme cette dernière, elle peut donner du mellon anilique, de l'amméline ou de l'ammélide anilique. Je n'avais pas assez de matière pour examiner complétement ce sujet; je me borne à donner les essais suivants qui méritent confirmation.

Lorsqu'on chauffe la chlorocyanilide, elle devient liquide, transparente et se prend aisément, par le refroidissement, en une masse cristalline composée d'aiguilles radiées. Si l'on chauffe un peu plus fortement, elle perd peu à peu sa fluidité, devient bulleuse, puis solide et semblable à de l'albumine desséchée. Pendant cette transformation, il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Le résidu transparent, verdâtre, chauffé jusqu'au ramollissement, avait perdu 11,8 pour 100.

Si la chlorocyanilide perd tout son chlore à l'état d'acide chlorhydrique, on doit avoir

$C^{15}H^{11}N^5$......	1631	
HCl...........	227	= 12,2
Chlorocyanilide..	1858	

Lorsque l'on chauffe la chlorocyanamide, tout le chlore se dégage aussi, mais la moitié à l'état d'acide chlorhydrique et l'autre moitié à l'état de sel ammoniac. Si tout le chlore se dégageait à l'état d'acide chlorhydrique, il resterait $C^3H^3N^5$ qui n'est pas connu.

Amméline anilique.

La chlorocyanilide, traitée par la potasse bouillante, s'y dissout assez lentement. En neutralisant la potasse par l'acide nitrique, il se forme un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'ammoniaque et soluble à chaud dans l'acide nitrique faible. Par le refroidissement, il se sépare de cette dernière dissolution sous la forme d'une masse gélatineuse, mycodermique.

I. $0^{gr},244$ de ce précipité blanc ont donné 0,560 d'acide carbonique et 0,101 d'eau.

D'où l'on tire :

			Trouvé.
C^{15}......	1125	64,5	62,6
H^{13}......	81	4,6	4,6
N^{5}.......	437		
O........	100		
	1743		

Quoique le carbone trouvé soit trop faible, je crois que la formule est exacte, car elle explique facilement la formation de ce composé, formation qui est analogue à celle de l'amméline. En effet, on a

$$\underset{\text{chlorocyanamide}}{C^3H^4ClN^5} + KHO = \underset{\text{amméline}}{C^3H^5N^5O} + ClK,$$

$$\underset{\text{chlorocyanilide}}{C^{15}H^{12}ClN^5} + KHO = \underset{\text{amm. anilique}}{C^{15}H^{13}N^5O} + ClK.$$

Fluosilicanilide.

M. Delbos et moi, nous avions résolu d'étudier l'action des fluorides, chlorides, etc., sur l'aniline, lorsque nous avons appris que M. Hoffmann s'occupait du même sujet. Nous nous bornons donc à donner les produits de l'action du sulfure de carbone et du fluoride silicique sur l'aniline.

L'aniline, mise en contact avec le gaz fluosilicique, l'a absorbé en donnant une masse blanche légèrement jaunâtre. On a lavé celle-ci d'abord avec de l'éther, puis on l'a fait bouillir avec de l'alcool, jetée sur un filtre, exprimée fortement et desséchée à 100 degrés. Ensuite, après l'avoir placée dans un tube, on l'a chauffée lentement ; elle s'est entièrement sublimée en formant une croûte blanche très-légère.

Celle-ci a donné à l'analyse :

I. $0^{gr},300$ de matière ont donné 0,435 d'acide carbonique et 0,119 d'eau.

II. 0gr,300 de matière ont donné 0,436 d'acide carbonique et 0,119 d'eau.

Une autre portion mêlée avec de la litharge récemment fondue et pulvérisée a été humectée et légèrement chauffée; après le dégagement de la plus grande partie de l'aniline, on a versé sur la masse quelques gouttes d'acide nitrique, afin d'empêcher la réduction de la litharge, puis on l'a fait fondre dans un creuset de platine. Un gramme de fluosilicanilide a donné, par ce traitement, une augmentation de poids égale à 0,422.

D'un autre côté, 59,5 d'aniline ont absorbé 40,5 de fluorure de silicium. Si l'on suppose que 5 équivalents d'aniline C^6H^7N ont absorbé 3 équivalents de F^4Si^2, on trouve que 59,5 parties d'aniline auraient dû absorber 40 pour 100 de fluorure. En supposant, de plus, que le produit obtenu directement a été décomposé par l'eau de l'alcool aqueux, de manière à donner une proportion d'hydrofluate d'aniline en absorbant $3H^2O$, on aurait

$$5C^6H^7N + 3Si^2F^4 + 3H^2O = \underset{\text{fluosilicanilide}}{C^{24}H^{33}N^4F^{11}Si^6O^3} + \underset{\text{hydr. fl. d'aniline}}{(HF + C^6H^7N)}.$$

La formule suivante exige :

			Trouvé.	
C^{24}.....	1800	40,1	39,54	39,50
H^{33}.....	206	4,5	4,40	4,40
N^4.....	350			
$F^{11}S^6$...	1834			
O^3.....	300			
	4490			

Par l'oxyde de plomb, l'augmentation devant être de $F^{11} + 6SiO - \frac{11}{2}O$, on trouve par le calcul, que 0,422 auraient dû s'ajouter à l'oxyde de plomb : l'expérience a donné le même nombre.

Tous ces résultats s'accordent fort bien avec le calcul; cependant nous ne proposons qu'avec beaucoup de réserve la formule précédente, d'autant plus que le produit direct, qui n'a pas encore été lavé à l'alcool, se sublime comme la substance analysée.

La fluosilicanilide est très-peu soluble dans l'alcool bouillant, et s'y précipite en petites lames douées de beaucoup d'éclat. L'eau la décompose en donnant un précipité gélatineux de silice.

Le sulfure de carbone ne réagit pas immédiatement sur l'aniline. Le mélange de ces deux substances (4 à 5 grammes de chaque) nous a donné, au bout d'une semaine, de très-beaux cristaux sous la forme de tables rhomboïdales épaisses et tronquées sur les angles aigus. En ajoutant au sulfure de carbone et à l'aniline un peu d'alcool, la cristallisation s'opère plus rapidement; mais les cristaux sont petits et lamelleux. Pendant tout le temps de la réaction, il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

Ces cristaux renferment

$$C^{13}H^{12}N^2S;$$

ils se sont donc formés de la manière suivante :

$$2\,C^6H^7N + CS^2 = H^2S + C^{13}H^{12}N^2S.$$

Nous avons appris que M. Hoffmann était arrivé avant nous au même résultat.

Sulfocarbamide.

D'après MM. Berzelius et Marcet, le gaz ammoniac sec et le sulfure de carbone réagissent lentement l'un sur l'autre en donnant une matière jaune non cristalline et susceptible de se sublimer; en attirant l'humidité, elle prend une couleur jaune-orangé provenant du sulfocarbonate d'ammonium, et se change en ammoniaque, sulfure et carbonate d'ammonium.

J'ai répété cette expérience en versant dans un grand

flacon rempli de gas ammoniac un peu de sulfure de carbone. Au bout de vingt-quatre heures, le fond du flacon fut recouvert d'un dépôt jaune qui, examiné à la loupe, offrit un mélange d'une matière cristallisée en aiguilles avec une autre substance jaune amorphe.

Ce mélange, chauffé dans un tube, ne s'est pas sublimé sans décomposition : il s'est dégagé de l'hydrogène sulfuré, et quelques autres matières plus ou moins difficiles à sublimer. N'ayant pas le Mémoire original de MM. Berzelius et Marcet entre les mains, j'ignore si ces chimistes disent que la matière jaune se volatilise sans décomposition. Après l'avoir dissoute dans l'eau, j'ai versé de l'acide chlorhydrique, qui en a chassé de l'hydrogène sulfuré; puis j'y ai ajouté du perchlorure de fer: la liqueur a pris immédiatement une riche couleur de sang. Elle renfermait donc du sulfocyanure d'ammonium.

D'après ces résultats, le sulfure de carbone se comporterait donc avec l'ammoniaque à peu près comme avec l'aniline : on aurait

$$CS^2 + H^3N = \underset{\text{carbam. sulfurée}}{CNSH} + H^2S.$$

Or la carbamide sulfurée n'est autre chose que l'acide hydrosulfocyanique; par conséquent, celui-ci sature immédiatement l'excès d'ammoniaque, en donnant du sulfocyanure d'ammonium.

Quant à l'hydrogène sulfuré, au lieu de se dégager, il se combine, soit avec l'ammoniaque, soit à l'état naissant, avec le sulfure de carbone et l'ammoniaque pour former du sulfocarbonate d'ammonium. On a donc, en définitive,

$$2CS^2 + 4H^3N = \underset{\text{sulfocyanure}}{CN^2SH^4} + \underset{\text{sulfocarbonate}}{CS^3H^8N^2}.$$

Il peut encore exister, dans le mélange, du sulfure d'ammonium.

La naphtalidame donne aussi, avec le sulfure de car-

bone, de la carbamide naphtalidamique sulfurée et de l'hydrogène sulfuré.

En résumé, on voit, par les exemples précédents, que lorsque les anhydrides oxygénés, chlorés, sulfurés, etc., réagissent sur les ammonides (1), on n'obtient pas une combinaison de l'ammonide avec l'anhydride; mais que, dans quelques cas, il se forme un sel amidé, anilidé, etc., et, dans d'autres, on obtient un mélange de deux combinaisons différentes.

La manière dont le produit direct de l'ammoniaque sur le fluorure de silicium se sublime tendrait à faire penser que ce n'est pas un mélange d'une anilide fluosilicique avec du fluorhydrate d'aniline; mais la manière dont se comporte le chlorure de silicium ammoniacal, quand on le sublime, me porte à croire que le fluorure de silicium anilique n'est réellement qu'un mélange. En effet, M. Pierre a remarqué que les premières portions qui se subliment, en chauffant le chlorure de silicium ammoniacal, ne renferment pas la même quantité de chlore que les dernières. De plus, il a vu que le chloride platinique ne sépare pas toute l'ammoniaque du chloride silicique traité par l'eau.

M. Pasteur vient également d'examiner le chloride arsénieux ammoniacal. Il s'est assuré que, en sublimant lentement ce produit, on peut en séparer, imparfaitement il est vrai, du sel ammoniac et une chloramide arsenicale qui a à peu près la même volatilité que lui, et doit renfermer Cl As N H.

Si l'on admet, avec M. Rose, que $Cl^6 As^2$ absorbe 7 H^3N, on doit avoir la réaction suivante :

$$Cl^6 As^2 + 7 H^3 N = Cl^2 As^2 N^3 H^5 + 4(HCl, H^3 N).$$

(1) Nous ne possédons pas de nom pour désigner l'ammoniaque, l'aniline et les alcalis végétaux. Celui d'alcali, ou de base, n'est pas convenable, puisque ces corps n'ont aucun rapport avec les alcalis potasse et soude.

Par la sublimation, le composé $Cl^2As^2N^3H^5$ se décomposerait en donnant $2(ClAsNH) + H^3N$. On observe, en effet, un dégagement d'ammoniaque en chauffant le chloride arsénieux ammoniacal.

Il serait peut-être plus simple d'admettre que Cl^3As n'absorbe que $3H^3N$, et que le $\frac{1}{2}H^3N$, obtenu en excès par M. Rose, provient de la condensation de l'ammoniaque par le mélange de la chloramide et du sel ammoniac. On aurait donc, dans cette hypothèse,

$$Cl^3As + 3H^3N = ClAsHN + 2(ClH^4N).$$

Traite-t-on ce mélange par l'eau, le sel ammoniac se dissout, tandis que la chloramide décompose l'eau, en donnant une nouvelle combinaison arséniochlorée, qui renferme $As^4Cl^2N^2H^{10}O^7$, et qui paraît être un sel d'ammonium hydraté égal à $As^4O^6Cl^2(H^8N^2) + H^2O$.

On a, en effet,

$$4AsClNH + 7H^2O = A^4Cl^2N^2H^{10}O^7 + 2(ClH, H^3N).$$

Quelle est la constitution des combinaisons que les ammonides forment avec les anhydrides? comment faut-il les formuler?

Si nous suivons le dualisme, nous tomberons dans le chaos, puisque, même en admettant ce système, nous n'avons aucune règle pour formuler la composition des corps. Si nous voulions écouter M. Berzelius et accepter son innombrable cortége de copules, nous ajouterions les unes aux autres une série d'hypothèses qui fatigueraient la mémoire.

Avant de chercher à formuler ces combinaisons, il faudrait d'abord connaître la constitution des sels ammoniacaux, pour lesquels nous avons au moins trois théories, trois formules, suivant lesquelles le sel ammoniac, par exemple, serait $Cl + H^4N$, ou $ClH + H^3N$, ou ClH^4N.

Les formules brutes ont certainement sur les autres l'avantage de ne présenter aucune hypothèse ; mais, d'une part, dans la chimie organique, elles ne soulagent pas la mémoire, et, de l'autre, si nous ignorons quel est l'arrangement des atomes dans les corps composés, nous pouvons cependant affirmer que, dans quelques-uns, il existe au moins deux groupes distincts. Ainsi, la forme cristalline, la couleur et les propriétés détonantes des nitrophénésates, nitrophénisates, de la naphtaline nitrée, bi- et trinitrée, etc., nous démontrent d'une manière très-claire que ces corps renferment au moins deux groupes, l'un comburant et l'autre combustible, quoique nous ne puissions pas dire si le premier est N^2O^4 ou $N^2H^2O^4$. D'un autre côté, l'action que la quinine et ses sels exercent sur l'économie animale et sur la lumière polarisée nous montre encore qu'il existe dans toutes ces combinaisons un groupe auquel sont dues toutes leurs propriétés communes ; mais nous ignorons si ce groupe est la quinine, ou le quinum, ou une quinamide.

Par les motifs que je viens d'indiquer, je laisserai donc les formules brutes de côté, tout en reconnaissant, je le répète, les avantages qu'elles possèdent aujourd'hui sur les formules hypothétiques.

La théorie de l'ammonium a en sa faveur un argument de la plus haute valeur : c'est l'isomorphisme des sels ammoniacaux avec ceux du potassium. Ce fait est si important, que toute théorie devra en tenir compte.

Mais les partisans de la théorie de l'ammoniaque opposent à la précédente des arguments qui n'ont pas moins de valeur : 1° Si l'on admet l'ammonium, il faut admettre aussi l'existence de l'anilum, du morphum, du quinum, etc., c'est-à-dire que, à côté de tout corps réel, il faut en placer un imaginaire ; 2° il n'est pas possible de supposer que l'ammoniaque, l'aniline, la morphine, etc., mises en présence de l'acide chlorhydrique, lui enlèvent l'hydrogène.

Il me semble que l'on pourrait concilier ces faits, en apparence contradictoires, de la manière suivante :

Nous voyons qu'en ajoutant CH^2 au chlorure de méthyle, nous ne modifions pas les propriétés fondamentales du méthyle ou du méthylène, c'est-à-dire que nous transformons le méthyle en un corps analogue, l'éthyle. Si à ce dernier nous ajoutons successivement CH^2, C^2H^4, C^3H^6,..., nous obtenons toujours des corps analogues, savoir, le métacétyle, le butyryle, l'amyle, etc.; nous dirons de même que, si nous ajoutons CH^2 au métal hydrogène, nous ne modifierons pas sensiblement ses propriétés fondamentales, et qu'il en serait de même si nous y ajoutions H^3N ou H^6N^2.

Le même raisonnement s'appliquerait à la plupart des métaux. Le métal ou l'hydrogène seront modifiés par la présence de CH^2, C^2H^4, C^3H^6, NH^3, N^2H^6,..., mais ils ne perdront pas leur caractère fondamental, qui consiste à être remplacés les uns par les autres.

Soit donc ClH le chlorure d'hydrogène, on y ajoute H^3N; celui-ci vient se placer à côté de l'hydrogène, mais il ne l'enlève pas au chlore; de sorte que l'on a $\begin{matrix}Cl & H \\ & H^3N\end{matrix}$ du sel ammoniac. Ce sel est encore un acide, c'est encore du chlorure d'hydrogène, mais les propriétés de l'hydrogène sont plus ou moins modifiées par la présence de H^3N. Je dis que c'est encore un acide, c'est-à-dire que c'est un corps susceptible d'échanger son hydrogène contre un métal. On a donc :

Chlorure d'hydrogène...........	ClH;
Chlorure de platine.............	$ClPt$;
Chlorure d'hydrogène ammoniacal.	$\begin{matrix}Cl & H \\ & (H^3N)\end{matrix}$;
Chlorure de platine ammoniacal...	$\begin{matrix}Cl & Pt \\ & (H^3N)\end{matrix}$;
Chlorure de platine bi-ammoniacal.	$\begin{matrix}Cl & Pt \\ & (H^6N^2)\end{matrix}$;

Chlorure d'hydrogène méthylé....	Cl H (CH^3);
Chlorure d'hydrogène éthylé.....	Cl H (C^2H^4);
Chlorure de platine éthylé.......	Cl Pt (C^2H^4).

On a de même :

Acétate d'hydrogène...........	$C^2O^2H^3H$;
Acétate de potassium..........	$C^2O^2H^3K$;
Acétate d'hydrogène ammoniacal.	$C^2O^2H^3$ H (H^3N);
Acétate de cuivre ammoniacal...	$C^2O^2H^3$ Cu (H^3N);
Acétate d'hydrogène arsenical...	C^2O^2H H (H^3As);
Acétate de potassium arsenical...	$C^2O^2H^3$ K (H^3As).

Cette manière d'envisager les combinaisons ammoniacales et les éthers nous permet de concevoir l'isomorphisme de l'hydrogène et du potassium avec l'hydrogène ammoniacal; nous ne sommes pas obligé d'admettre l'existence de corps hypothétiques, et nous ne supposons pas que l'ammoniaque puisse enlever l'hydrogène au chlore.

Si, comme je le suppose, les sels ammoniacaux sont des acides, nous concevons très-bien pourquoi ils peuvent échanger leur hydrogène contre du cuivre, du cobalt, du nickel, du zinc, du platine, etc.

Nous avons un moyen d'éprouver cette théorie. J'ai déjà cherché à faire voir que le chlorure de cacodyle n'est que du chlorure d'éthyle, dont 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent d'arside égal à H^2As. Le cacodyle peut, en absorbant de l'hydrogène et de l'oxygène, donner de l'acide cacodylique. Les amides, en absorbant l'eau, régénèrent l'acide et l'ammoniaque, ou le sel d'ammonium qui leur a donné naissance. Il en est de même des

combinaisons du cacodyle ; elles régénèrent l'acide cacodylique, qui n'est que de l'acétate d'hydrogène arséniqué ou d'arsénium. On a donc :

Acétate d'ammonium........ $C^2O^2H^3 \quad H$
(H^3N);

Acétate d'arsénium......... $C^2O^2H^3 \quad H$
(H^3As).

L'acide acétique que ces combinaisons renferment, ou plutôt l'acétate d'hydrogène, peut échanger H contre Cu ; de sorte que l'on a :

Acétate de cuivre ammoniacal. $C^2O^2H^3 \quad Cu$
(H^3N);

Acétate de cuivre arsenical... $C^2O^2H^3 \quad Cu$
(H^3As).

Si notre théorie est vraie, il en résulte que l'acide cacodylique (qui peut échanger H contre M) ne pourra cependant pas former un cacodylate d'ammonium, puisque l'hydrogène de l'acide cacodylique est déjà modifié par la présence de H^3As.

J'ai pris des cristaux d'acide cacodylique, et je les ai introduits dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac sec ; celui-ci n'a pas été absorbé. D'un autre côté, M. Bunsen, en évaporant une dissolution d'ammoniaque et d'acide cacodylique, n'a pas obtenu de cacodylate d'ammoniaque.

Une preuve semblable nous est fournie par les salycilates d'éthyle et de méthyle. On sait que ces éthers peuvent fonctionner comme des acides, et se combiner avec le potassium, le sodium, etc. Comment expliquer ce fait avec la théorie ordinaire ? L'acide salycilique est-il bibasique ? Les expériences de M. Cahours prouvent le contraire.

Soit donc $C^7O^3H^5H$ le salycilate d'hydrogène;

on aura $C^7O^3H^5 \quad H$ le salycilate d'hydrogène ammoniacal;
(H^3N)

$C^7O^3H^2 \quad Cu$ le salycilate de cuivre ammoniacal
(H^3N).

$C^7O^3H^5$ H le salycilate d'hydrogène méthylé ;
(CH^2)

$C^7O^3H^5$ Cu le salycilate de cuivre méthylé;
(CH^2)

$C^7O^3H^5$ H le salycilate d'hydrogène éthylé;
(C^2H^4)

$C^7O^3H^5$ K le salycilate de potassium éthylé.
(C^2H^4)

Si ce point de vue est juste, il en résulte que les éthers salyciliques, qui se combinent avec le potassium, ne pourront pas se combiner avec l'ammonium : car, dans le salycilate d'hydrogène éthylé, la place que devrait occuper le gaz ammoniac est déjà prise par l'éthérène C^2H^4.

J'ai donc demandé à M. Cahours si ses éthers salyciliques pouvaient se combiner avec l'ammoniaque; et, comme je l'espérais, il m'a répondu qu'il n'avait pu obtenir ces combinaisons.

Je ne présente ces idées que comme des hypothèses qui concilient peut-être mieux les faits que les deux théories ordinaires des sels ammoniacaux; et, laissant de côté l'arrangement des atomes, je propose maintenant une convention basée sur une idée qui me paraît juste, si on n'en pousse pas l'application à l'extrême : *c'est que si à deux corps analogues on fait subir les mêmes modifications, les nouveaux produits seront encore analogues*. C'est en partant de cette idée que j'ai essayé, il y a une douzaine d'années, de bâtir une classification que j'ai successivement modifiée. Il y a deux ans, j'ai également proposé des formules synoptiques qui puissent cadrer avec cette classification. Voici ce que j'entends par formules synoptiques. Ce sont des formules dont la disposition soulage la mémoire, et qui supposent un arrangement analogue dans les corps analogues. Ainsi, soit $C^2H^2O^3 + H^2O$ l'arrangement des atomes dans l'acide formique, $C^4H^6O^3 + H^2O$ sera la formule de l'acide

acétique. Si l'acide formique se représente par $C H^2 + O^2$, l'acide acétique devra être $C^2 H^4 + O^2$.

La formule synoptique ne donne donc pas l'arrangement des atomes; sous ce rapport, elle est exempte d'hypothèse, elle indique seulement que cet arrangement est le même que dans tel autre corps qui est représenté par une formule analogue. Je ne veux pas développer ici ce point de vue, et je me borne à faire une convention pour les sels d'ammoniaque, d'aniline, de morphine, etc.: c'est de les représenter par les formules synoptiques suivantes :

Chlorure d'ammonium.......	Cl Am;
Chlorure d'anilum...........	Cl An;
Chlorure de quinum.........	Cl Q ;

Am représentant l'ammoniaque + H, An l'aniline + H, Q la quinine + H. Si je me suis fait suffisamment comprendre, on voit que ces formules sont indépendantes de l'arrangement des atomes.

Comment représenterons-nous les amides, imides, nitryles? Admettrons-nous l'existence de l'amide $H^2 N$, de l'imide HN. Mais il faudra certainement admettre aussi l'existence de l'amide anilique $C^7 H^6 N$, de son imide $C^7 H^5 N$, de son .. .. $C^7 H^4 N$; ajoutons-y l'anilum $C^7 H^7 N$. Si l'on est conséquent, si l'on accepte l'ammonium, l'amide,... on ne pourra pas repousser l'anilum, l'amide anilique;... car les recherches de M. Gerhardt sur les anilides ne permettent pas de séparer l'aniline de l'ammoniaque.

Soit donc, conformément à ce que j'ai proposé plus haut:

$C^2 H^3 Am + O^2$ l'acétate d'ammonium; retranchons-en $H^2 O$,
$- H^2 - O$, il nous restera

$C^2 H^3 \overline{Am}^2 + O$ l'acétamide; retranchons encore $H^2 O$,
$- H^2 - O$, il nous restera

$C^2 H^3 \overline{Am}^4$ l'acétonitryle ou l'acétimide.

Le même raisonnement s'appliquera au valérate d'ammoniaque, à l'acétate et au valérate d'aniline.

Nous aurons donc :

Acétate d'ammonium	$C^2 H^3 Am + O^2$;
Acétate d'anilum	$C^2 H^3 An + O^2$;
Valérate d'ammonium	$C^5 H^9 Am + O^2$;
Valérate d'anilum	$C^5 H^9 An + O^2$.

Amides.

Acétamide	$C^2 H^3 \overline{Am}^2 + O$;
Acétamide anilique	$C^2 H^3 \overline{An}^2 + O$;
Valéramide	$C^5 H^9 \overline{Am}^2 + O$;
Valéramide anilique	$C^5 H^9 \overline{An}^2 + O$.

Imides.

Acétimide	$C^2 H^3 \overline{Am}^4$;
Acétimide anilique	$C^2 H^3 \overline{An}^4$;
Valérimide	$C^5 H^9 \overline{Am}^4$;
Valérimide anilique	$C^5 H^9 \overline{An}^4$.

Les signes —2, —4 indiquent quelle est la quantité d'hydrogène qui manque dans l'ammonium, etc., et qu'il faudrait ajouter, à l'état d'eau, au composé, pour régénérer le sel primitif.

Une nomenclature simple marcherait avec cette notation et cette classification.

Appelons combinaisons *læpidées* (résidu) toutes celles que l'on obtient en privant un sel d'ammoniaque, d'aniline, de quinine, d'éthyle, etc., de 1, 2, 3 atomes d'eau, et divisons-les en deux classes, celle des ammonides (ammoniaque, aniline, quinine), et celle des éthénides (méthylène, éthérène, amylène). Soit

$C^5 H^8, H^2 + O^3$ un acide bibasique que nous appellerons divalique;
$C^5 H^9, H + O^2$ sera l'acide valique (amilique) monobasique.

On aura :

Valate d'ammonium...........	$C^5 H^9, Am + O^2$;
Divalate d'ammonium.........	$C^5 H^8, Am\,Am + O^3$;
Divalate acide d'ammonium.....	$C^5 H^8, Am\,H + O^3$.

Appelons *amide* le sel monobas. ammoniacal $- H^2O$;
la valamide sera donc $C^5 H^9 \overline{Am}^2 + O$.

Appelons *imide* le sel monobas. ammoniacal $- H^4O^2$;
la valimide sera donc $C^5 H^9 \overline{Am}^4$.

Appelons *diamide* le sel bibasique ammoniacal $- H^4O^2$;
la divalamide sera donc $C^5 H^8 \overline{Am}^2 \overline{Am}^2 + O$.

Appelons *acide amidé* le sel bibasique acide $- H^2O$;
l'acide valamique sera donc $C^5 H^8 \overline{Am}^2, H + O^2$.

Appelons *di-énide* le sel bibasique acide $- H^4O^2$;
la divalénide sera donc $C^5 H^8 \overline{Am}^4 H + O$.

Appelons *di-imide* le sel bibasique $- H^6O^3$;
la divalimide sera donc $C^5 H^8 \overline{Am}^3 \overline{Am}^3$.

Remplaçons l'ammonium par l'anilum, les formules ne changeront pas.

On aura, par exemple :

La valamide anilique	$C^5 H^9 \overline{An}^2 + O$;
La valimide anilique.....	$C^5 H^9 \overline{An}^4$;
Le valamate anilique...........	$C^5 H^8 \overline{An}^2 H + O^2$;
La divalamide anilique.........	$C^5 H^8 \overline{An}^2 \overline{An}^2 + O$.

Nous pourrons appliquer ce système à la grande série de l'éthène, qui comprend les acides acétique, oxalique, cacodylique ; à la série du butyrène, qui comprend les acides butyrique, succinique, bichloroxalique, élaïoxalique, etc., et à beaucoup d'autres. Les avantages que l'on peut en

retirer s'apercevront facilement si nous l'appliquons aux produits de l'acide urique.

Partons de l'acide alloxanique bibasique, que nous nommerons *di-lurique;* nous aurons donc :

Acide dilurique.......	$(C^4 O^2 H^2 N^2)$	$HH + O^3$	ac. alloxaniq.;
» dilurate d'ammon.	»	$Am Am + O^3$	»
» dilurate acide....	»	$Am H + O^3$	»
Acide lurique.......	»	$H, H + O^2$	ac. dialurique;
» lurate d'ammon...	»	$H, Am + O^2$	»
Acide luramique.......	»	$\overline{Am}^2, H + O^2$	inconnu;
» luramique comb. avec $SO^3 H^2$....	»	$\overline{Am}^2, H + O^2$	ac. thionuriq.
» diluramide.....	»	$\overline{Am}^2 \overline{Am}^2 + O$	allantoïne.
» luramide.....	»	$H \overline{Am}^2 + O$	uramyle;
» dilurimide.....	»	$\overline{Am}^3 \overline{Am}^3$	murexyde.

En donnant des définitions analogues pour les acides tribasiques, on exprimerait par le nom la composition du phospham, de la phosphamide, de la biphosphamide, de la chlorophosphamide. Ainsi, par exemple, la biphosphamide est l'imide métaphosphorique ; sa formule doit être

$$PO \overline{Am}^4,$$

qui nous fait voir immédiatement qu'en y ajoutant $H^4 O^2$, on obtient le métaphosphate d'ammonium. Le phospham serait une tri-imide phosphorique égale à $PH \overline{Am}^4 \overline{Am}^4$, qui, en absorbant $H^8 O^4$, régénérerait le phosphate acide

$$PH Am Am + O^4.$$

La phosphamide serait $PH \overline{Am}^3 \overline{Am}^3 + O$, qui, en absorbant $H^6 O^3$, régénérerait encore le phosphate acide.

Lorsque le chlorure solide de cyanogène réagit sur l'am-

moniaque, on a

$$\begin{array}{l} C^3N^3Cl^3 + (H^3N)^2 \\ \quad - Cl^2 - \quad H^2 \\ \hline \end{array}$$

$$= C^3N^3Cl + (H^2N)^2 = C^3N^3Cl\left(\overline{Am}^{2}\right)^2.$$

Par conséq., la chlorocyanilide $= C^3N^3Cl\left(\overline{An}^{2}\right)^2$.

L'ammoniaque, bien entendu, doit se représenter par $\overline{Am}^{1}$. Puisque le premier composé se nomme *chlorocyanamide*, le second devrait se nommer *chlorocyanamide anilique*. On devrait également dire : *carbamide, carbamide anilique, naphtalidamique*, etc.

Les exemples que je viens de citer suffisent pour donner une idée de ma méthode; je présente celle-ci, nullement pour qu'on l'adopte, mais seulement pour appeler l'attention des chimistes sur elle, et faire voir qu'il serait possible, en suivant à peu près cette direction, de trouver un système de formules, une classification et une nomenclature plus convenables que ceux que l'on suit généralement.

SUITE

Des recherches entreprises pour déterminer l'influence que le sel, ajouté à la ration, exerce sur le développement du bétail;

PAR M. BOUSSINGAULT.

(Lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 25 octobre 1847.)

Les résultats dont je vais avoir l'honneur d'entretenir l'Académie complètent ceux qui ont été obtenus dans mes précédentes recherches. Les premières expériences comprenaient deux séries d'observations : dans l'une, les animaux, partagés en deux lots, étaient rationnés avec un poids déterminé d'aliments; dans l'autre, ils recevaient le fourrage

à discrétion. Dans les deux cas, l'influence du sel ajouté à la ration n'a pu être suffisamment appréciée dans ses effets sur la croissance du bétail.

L'Académie se rappellera que, lors de la communication de ces expériences, je pris l'engagement de les continuer, afin de soumettre à une longue privation de sel une partie des animaux qui en faisaient le sujet, moyen le plus propre à faire ressortir l'action hygiénique de cette substance. Les dernières observations ont été prolongées jusqu'au 31 octobre, de sorte que leur ensemble embrasse un intervalle de treize mois, durant lequel les taureaux du lot n° 2 n'ont pas eu de sel.

A partir du 11 mars, les lots ont reçu la ration de l'étable, calculée à raison de $2^{kil},5$ de foin pour 100 kilogrammes de poids vivant. On a pesé le 31 juillet; voici les résultats :

Lot n° 1 (ayant du sel) :

	Pesée du 11 mars.	Pesée du 31 juillet.	Gain.
A.........	210 kilog.	280 kilog.	70 kilog.
B.........	200 kilog.	254 kilog.	54 kilog.
C.........	208 kilog.	279 kilog.	71 kilog.
	618 kilog.	813 kilog.	195 kilog.

En 142 jours, le lot n° 1 a consommé l'équivalent de 2294 kilogrammes de foin qui ont produit 195 kilogrammes de poids vif; soit $8^{kil},50$ pour 100 kilogrammes de foin.

Lot n° 2 (sans sel) :

	Pesée du 11 mars.	Pesée du 31 juillet.	Gain.
A'.........	171 kilog.	220 kilog.	49 kilog.
B'.........	214 kilog.	267 kilog.	53 kilog.
C'.........	205 kilog.	237 kilog.	32 kilog.
	590 kilog.	724 kilog.	134 kilog.

Le foin consommé a été 2171 kilogrammes; 100 kilogrammes de ce fourrage ont donné 6^{kil},17 de poids vif.

D'après ces pesées, c'est le fourrage donné avec du sel qui a produit plus de poids vivant.

Après le 31 juillet, la ration de foin a été portée à 3 pour 100 du poids des animaux, et les lots pesés le 1er octobre :

Lot n° 1 (ayant du sel) :

	Pesée du 31 juillet.	Pesée du 1er octobre.	Gain.
A.........	280 kilog.	300 kilog.	20 kilog.
B.........	254 kilog.	278 kilog.	24 kilog.
C.........	279 kilog.	295 kilog.	16 kilog.
	813 kilog.	873 kilog.	60 kilog.

Pour augmenter de 60 kilogrammes, ce lot a consommé 1427 kilogrammes de foin, c'est-à-dire que 100 kilogrammes de fourrage ont donné seulement 4^{kil},20 de poids vif.

Lot n° 2 (sans sel) :

	Pesée du 31 juillet.	Pesée du 1er octobre.		Gain.	
A'......	220 kilog.	237 kilog.		17 kilog.	
B'......	267 kilog.	256 kilog.	(perte)	» kilog.	11 kil.
C'......	237 kilog.	269 kilog.		32 kilog.	
	724 kilog.	762 kilog.		38 kilog.	

Le foin consommé par le lot n° 2 étant 1075 kilogrammes, il s'ensuit que le poids vif produit par 100 kilogrammes de fourrage n'a pas dépassé 3^{kil},52. Mais ce nombre est évidemment trop faible, parce que pendant l'observation il est survenu un incident qui mérite d'être signalé. Le taureau B' (Alix), appartenant au lot n° 2, a été atteint d'une affection intestinale, qui, assez grave à son début, a cédé à des injections émollientes, à l'usage du gingembre et de boissons mucilagineuses; mais ce traitement a exigé

une diète, durant laquelle le poids du taureau a baissé rapidement de 40 kilogrammes. Lorsque cette maladie s'est déclarée, l'étable renfermait soixante têtes de bétail; depuis plus d'une année l'état sanitaire était excellent, et il est à remarquer que l'unique affection intestinale qui s'est manifestée a précisément atteint l'un des trois animaux qui ne participaient pas à la distribution quotidienne de sel. En éliminant des pesées le poids du taureau B', on trouve que A' et C' ont gagné 49 kilogrammes en consommant 617 kilogrammes de foin, ou $7^{\text{kil}},94$ pour 100 de fourrage. Ainsi, d'après les pesées du 1er octobre, l'assimilation la plus forte aurait eu lieu dans le lot rationné sans sel.

A compter du 1er octobre, on profita des belles pousses de trèfle qui eurent lieu dans l'arrière-saison pour mettre graduellement la totalité de l'étable au régime du *vert*. Les dernières pesées furent faites le 31 octobre.

Lot n° 1 (avec sel) :

	Pesée du 1er octobre.	Pesée du 31 octobre.	Gain.
A.........	300 kilog.	330 kilog.	30 kilog.
B.........	278 kilog.	298 kilog.	20 kilog.
C.........	295 kilog.	322 kilog.	27 kilog.
	873 kilog.	950 kilog.	77 kilog.

Dans le mois d'octobre, le lot n° 1 a consommé :

Regain de foin........................		150 kilog.
Trèfle vert... 2400 kilog.	= Trèfle fané.	672 kilog.
	Fourrage sec..........	822 kilog.

Cent kilogrammes de fourrage sec ont produit, par conséquent, $9^{\text{kil}},37$ de poids vif.

Lot n° 2 (sans sel) :

	Pesée du 1er octobre.	Pesée du 31 octobre.	Gain.
A'........	237 kilog.	266 kilog.	29 kilog.
B'........	256 kilog.	298 kilog.	42 kilog.
C'........	269 kilog.	291 kilog.	22 kilog.
	762 kilog.	855 kilog.	93 kilog.

Consommé : Regain.................... 150 kilog.
Trèfle vert... 2160 kilog. = Trèfle sec.. 605 kilog.

Fourrage sec.......... 755 kilog.

On a, pour l'accroissement de poids correspondant à une consommation de 100 kilogrammes de trèfle sec, $15^{kil},45$. Cette assimilation extraordinaire vient de ce que le taureau C′ a récupéré, et au delà, le poids qu'il avait perdu pendant sa maladie; en ne faisant pas intervenir C′ dans la pesée, on a $10^{kil},14$, pour le poids vivant obtenu par la consommation de 100 kilogrammes de fourrage sec.

Ces recherches, comme celles qui les ont précédées, montrent que le sel est loin d'exercer sur le développement du bétail, sur la production de la chair, l'influence qu'on est généralemeut porté à lui attribuer; et les variations dans les résultats obtenus indiquent assez que cette influence peut être assez faible pour qu'il devienne difficile de la constater par des expériences d'une courte durée. En effet, c'est en confondant en une seule observation toutes les observations partielles qui ont fait le sujet de mes communications, que l'on voit se manifester la faible action que le sel semble exercer dans l'alimentation du bétail en voie de croissance. L'ensemble de ces recherches comprend alors un intervalle de treize mois, et le résultat obtenu se résume dans les nombres suivants :

Lot n° 1 ayant reçu du sel :

Poids initial.	Poids final.	Gain en 13 mois.	Foin consommé.	Poids vif produit par 100 k. de foin
434 kilog.	950 kilog.	516 kilog.	7178 kilog.	$7^{kil},19$

Lot n° 2 n'ayant pas eu de sel :

407 kilog.	855 kilog.	452 kilog.	6615 kilog.	$6^{kil},83$

Ainsi, suivant ces résultats, la ration diurne moyenne

du lot n° 1, 18^{kil},2 de foin, a produit par jour 1^{kil},309 de poids vif.

Sans l'addition des 102 grammes de sel, cette même ration eût produit 1^{kil},243. L'excès de viande sur pied, attribuable à l'intervention de 102 grammes de chlorure de sodium, est donc de 66 grammes, quantité bien minime, et qui ne compense même pas la valeur du sel marin employé.

Si le sel ajouté à la ration a eu un effet peu prononcé sur la croissance du bétail, il paraît avoir exercé une action favorable sur l'aspect, sur les qualités des animaux. Jusqu'à la fin de mars, les lots ne présentaient pas encore de différence bien marquée dans leur aspect; ce fut dans le courant d'avril que cette différence commença à devenir manifeste, même pour un œil peu exercé. Il y avait alors six mois que le lot n° 2 ne recevait pas de sel. Chez les animaux des deux lots, le maniement indiquait bien une peau fine, moelleuse, s'étirant et se détachant des côtes; mais le poil, terne et rebroussé sur les taureaux n° 2, était luisant et lisse sur les taureaux du n° 1. A mesure que l'expérience se prolongeait, ces caractères devenaient plus tranchés : ainsi, au commencement d'octobre, le lot n° 2, après avoir été privé de sel pendant une année, présentait un poil ébourriffé, laissant apercevoir çà et là des places où la peau se trouvait entièrement mise à nu. Les taureaux du lot n° 1 conservaient, au contraire, l'aspect des animaux de l'étable; leur vivacité et les fréquents indices du besoin de saillir qu'ils manifestaient contrastaient avec l'allure lente et la froideur de tempérament qu'on remarquait chez le lot n° 2. Nul doute que, sur le marché, on eût obtenu un prix plus avantageux des taureaux élevés sous l'influence du sel.

On conçoit tout l'intérêt qu'il y aurait à prolonger encore les observations dont je viens de présenter les résultats, afin de constater jusque dans ses dernières conséquences les

effets que peut occasionner la privation de sel. Malheureusement, par une circonstance particulière, il est à présumer que les observations subséquentes ne seront plus aussi comparables qu'elles l'ont été jusqu'à présent. Voici la raison : sur les six taureaux soumis à l'expérience depuis un an, il y en a trois qui, n'offrant pas dans leurs formes les qualités recherchées dans un bon reproducteur, doivent subir la castration ; dès lors, les lots n'auront plus, dans leur composition, la même homogénéité, et il est à craindre que les résultats n'en soient affectés d'une manière fâcheuse.

SUR L'ACIDE CHRYSAMMIQUE ;

PAR M. MULDER.

J'ai examiné l'acide chrysammique, produit par l'aloès au moyen de l'acide nitrique. J'ai trouvé des résultats qui diffèrent de ceux de M. Schunck et de M. Robiquet. L'acide pur, donnant un sel potassique presque insoluble dans l'eau froide, et d'une couleur vert d'or, m'a donné (C = 75,12) :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
C........	39,7	39,9	14	40,1
H.......	1,0	1,1	4	0,9
N........	13,0		4	13,3
O	46,3		12	45,7

Ce résultat diffère, surtout quant à l'azote, de celui de M. Schunck, qui avait trouvé la formule $C^{15} H^4 N^4 O^{13}$.

L'analyse du sel de potasse a confirmé la composition de l'acide hydraté. Séché à 120 degrés, température à laquelle le chrysammate de potasse donne une forte quantité d'eau, que je n'ai pas encore déterminée, ce sel a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
C...........	34,1	14	33,9
H...........	0,8	2	0,4
N...........	11,2	4	11,3
O...........	35,2	11	35,4
KO.........	18,6	1	19,0

M. Schunck a trouvé 17,88 pour 100 KO, ce qui est sensiblement trop bas.

Le chrysammate barytique, séché à 110 degrés pendant quatre heures, dans un courant d'air sec, retient encore 2 équivalents d'eau. Ce sel m'a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
C...........	28,80	14	28,5
H...........	1,41	6	1,0
N...........	»	4	9,5
O...........	»	13	35,1
BaO.........	25,91	1	25,9

ce qui représente

$$C^{14} H^{2} N^{4} O^{11}, BaO, 2 Aq.$$

Le chrysammate de cuivre m'a donné, après avoir été séché à 120 degrés :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
CuO....................	16,45	1	16,0
Ac. chrysammique anhydre.	83,55	1	84,0

Un sel de plomb obtenu au moyen du chrysammate potassique et de l'acétate de plomb neutre m'a cependant donné un sel basique qui, comme le sel de baryte, était d'un très-beau rouge :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
C...........	20,28	14	19,8
H...........	0,61	2	0,2
N...........	6,20	4	6,6
O...........	21,31	11	20,8
PbO.........	51,60	2	52,6

M. Robiquet a étudié la réaction de l'ammoniaque sur l'acide chrysammique. Il admet qu'à 100 degrés, le corps qui en résulte est $C^{30}H^{12}N^{10}O^{22}$. Je n'ai pas obtenu ce résultat. Le poids atomique et l'oxygène de l'acide chrysammique ne s'accordent pas avec cette formule : avec 1 équivalent d'acide chrysammique hydraté, c'est-à-dire avec $C^{14}H^{4}N^{4}O^{12}$, il y a élimination de $H^{2}O$ et addition de $N^{2}H^{6}$.

J'ai d'ailleurs constaté que 100 parties d'acide chrysammique hydraté perdent, après avoir été bien séchées à 100 degrés dans un courant de gaz ammoniac sec, 4,8 parties d'eau, et gagnent 4 pour 100 d'ammoniaque.

Or $C^{14}H^{4}N^{4}O^{12} + N^{2}H^{6} - H^{2}O$ donne :

Ac. chrys. hydraté.		Eau.	
2626,64	:	112,48	= 100 : x;

$$x = 4,3 \text{ Aq.}$$

L'expérience a donné 4,8 parties d'eau.

D'un autre côté,

Ac. chrys. hydraté.		Eau.		Ammoniaque.	
2626,64	—	112,48	+	212,44	= 2726,60,

$$2626,64 : 2726,64 = 100 : x;$$

$$x = 103,8.$$

L'expérience a donné 104.

L'amide qui se forme, et que j'appelle *chrysammide*, est donc composée de $C^{14}H^{8}N^{6}O^{11}$.

Selon M. Robiquet, on a :

Avant l'expérience.......	$C^{30}H^{4}N^{8}O^{26} = 5603,5$;
Après l'action de l'ammoniaque..............	$C^{30}H^{12}N^{10}O^{25} = 5703,5$.

Donc

$$5603,5 : 112,48 = 100 : x;$$

$$x = 2 \text{ Aq.}$$

Et, de l'autre côté :

$$5603,5 : 5703,5 = 100 : x;$$

$$x = 102.$$

Il est donc certain que $C^{14}H^{4}N^{4}O^{12}$ perd H^2O et gagne N^2H^6, et que la composition de la chrysammide, que M. Robiquet nomme *acide chrysammanique*, est vraiment $C^{14}H^{4}N^{2}O^{11} + N^2H^4$.

L'analyse a confirmé ces résultats.

La chrysammide, séchée à 100 degrés, m'a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
C............	38,00	14	38,6
H............	2,08	8	1,8
N............	19,15	6	19,3
O............	40,77	11	40,3

En partant de la composition de l'acide chrysammique rectifié, on aurait dû obtenir, selon M. Robiquet :

	Atomes.	Calculé.
C..............	28	39,4
H..............	12	1,4
N..............	10	16,3
O..............	23	42,9

La chrysammide se combine avec des bases et offre plusieurs réactions importantes que je continue à étudier.

L'acide chrysolépique de M. Schunck n'est autre chose que l'acide nitropicrique. C'est un corps très-dangereux à étudier, à cause de la violence avec laquelle ses combinaisons avec les bases font explosion.

Les analyses de l'acide chrysammique rapportées plus haut rattachent ce corps aux acides anilique, nitropicrique et nitrophénique.

Acide anilique.	Acide chrysammique.
$C^{14}H^{8}N^{2}O^{9}$,	$C^{14}H^{2}N^{4}O^{11}$,
$H^{6}\ O^{3}$,	$N^{2}O^{5}$,
$C^{2}\ O^{3}$,	$C^{2}\ O^{3}$,
$C^{12}H^{2}N^{2}O^{3}$.	$C^{12}H^{2}N^{2}O^{3}$.

L'acide nitropicrique :

$$C^{12}H^{4}N^{6}O^{13} = C^{12}H^{2}N^{2}O^{3} + N^{2}O^{5}, N^{2}O^{4}, H^{2}O.$$

L'acide hephninique :

$$C^{12}H^{4}N^{6}O^{14} = C^{12}H^{2}N^{2}O^{3} + 2\,N^{2}O^{5}, H^{2}O.$$

L'acide nitrophénique :

$$C^{12}H^{6}N^{4}O^{13} = C^{12}H^{2}N^{2}O^{3} + 2\,N^{2}O^{4}, 2\,H^{2}O.$$

Si l'acide chrysammique, qui offre plusieurs réactions identiques avec les acides anilique, nitropicrique, hephninique, nitrophénique, contient vraiment de l'acide oxalique, la formation de la chrysammide $C^{14}H^{8}N^{6}O^{11}$ serait bien facile à expliquer.

La chrysammide serait une oxamide copulée :

$$C^{14}H^{8}N^{6}O^{11} = C^{2}H^{4}N^{2}O^{2} + C^{12}H^{4}N^{4}O^{9}.$$

On se rappelle que M. Marchand a représenté l'acide nitropicrique par

$$C^{12}H^{4} + 2\,N^{2}O^{4}, N^{2}O^{5}.$$

Le groupe $C^{12}H^{4}N^{4}O^{9}$ se divise en $C^{12}H^{4} + N^{2}O^{4}, N^{2}O^{5}$; mais tout cela doit être tenté par l'expérience. En tout cas, la chrysammide peut fort bien être de l'oxamide combinée avec $C^{12}H^{4}N^{4}O^{9}$, groupe qui diffère par $N^{2}O^{4}$ de l'acide anilique $C^{12}H^{4}N^{6}O^{13}$.

La chrysammide, préparée par voie humide, à froid, et séchée à 100 degrés, a la même composition que lorsqu'elle a été préparée par la voie sèche.

Elle a fourni à l'analyse :

	Trouvé.
C.	38,7
H.	2,1
N.	18,6
O.	40,6

Un excès d'ammoniaque décompose à chaud l'acide chrysammique de la même manière que les alcalis fixes, et la rend brune.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — NOVEMBRE 1847.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	767,39	+12,3		767,44	+15,1		766,90	+15,0		767,00	+10,0		+16,8	+10,8	Quelques nuages......	S. O.
2	767,35	+ 8,2		767,13	+12,3		766,42	+13,4		766,40	+ 8,3		+13,9	+ 4,8	Beau...	S. E.
3	766,18	+ 5,8		765,65	+ 8,4		764,84	+ 8,8		764,96	+ 6,8		+ 9,0	+ 5,1	Brouillard...........	E.
4	764,02	+ 5,0		763,40	+ 6,6		762,47	+ 7,2		761,61	+ 7,0		+ 7,3	+ 4,4	Brouillard épais......	E.
5	760,55	+ 5,2		760,06	+ 7,1		760.24	+11,5		760,64	+ 9,0		+11,5	+ 5,0	Léger brouillard......	E. S. E
6	760,10	+ 9,2		759,04	+12,8		757,70	+15,0		757,65	+10,9		+15,7	+ 7,2	Couvert.............	S. S. O.
7	759,34	+12,0		758,86	+14,5		758,39	+14,5		757,63	+11,6		+14,5	+10,5	Couvert..............	S. S. O.
8	753,35	+13,1		751,60	+15,3		749,97	+16,6		749,04	+14,7		+16,7	+11,9	Quelques nuages......	S. O.
9	753,35	+12,6		755,00	+13,9		757,30	+13,3		761,78	+10,9		+14,6	+12,2	Couvert..............	N. E.
10	766,59	+10,9		766,93	+12,4		767,13	+12,7		767,54	+10,5		+12,5	+10,5	Couvert.............	N. N. O.
11	767,28	+ 7,5		766,72	+ 9,0		765,81	+10,4		765,64	+ 8,0		+12,9	+ 7,5	Couvert..............	S. E.
12	762,00	+ 7,0		761,28	+ 8,3		760,10	+10,2		761,00	+ 7,1		+10,1	+ 6,9	Couvert, pluie........	S.
13	762,95	+ 7,8		763,60	+ 9,2		764,15	+10.3		766,32	+ 3,9		+10,3	+ 6,2	Couvert..............	O. N. O.
14	765,76	+ 7,4		765,40	+10,2		765,23	+11,7		766,06	+10,6		+12,1	+ 2,8	Couvert..............	N. O.
15	766,08	+11,3		765,90	+12,8		765,31	+13,1		766,42	+12,3		+13,4	+ 9,3	Couvert..............	N. O.
16	765,85	+11,8		764,90	+12,2		763.41	+12,3		760,61	+11,8		+13,0	+10.8	Couvert..............	O. S. O.
17	759,04	+ 5,9		757,40	+ 5,9		756,74	+ 5,4		757,74	+ 4,2		+ 7,5	+ 5,4	Quelques éclaircies...	O. N. O.
18	762,14	+ 4,0		762,24	+ 5,9		761,89	+ 7,0		763.80	+ 3,9		+ 7,0	+ 2,8	Nuageux..............	N. N. O.
19	765,34	+ 1,6		764,59	+ 4,5		763,76	+ 5,8		762,80	+ 2,5		+ 6,1	+ 0,9	Beau................	N. E fort.
20	759,22	+ 2,8		757,77	+ 6,2		756,10	+ 7,6		755,54	+ 3.8		+ 7,8	+ 1,8	Beau................	N.
21	753.86	— 0,2		753,81	+ 1,5		752,26	+ 1.3		748,25	+ 1,3		+ 1,5	— 1,2	Couvert..............	E. S. E.
22	748,67	+ 3,8		749,56	+ 4,9		751,30	+ 6.9		755,61	+ 3,8		+ 7,9	+ 1,6	Couvert..............	E. S. E.
23	755,39	+ 8,4		754,97	+ 9.8		753,79	+11,6		756.75	+ 9,8		+11,8	+ 4,4	Couvert.........	S. fort.
24	762,92	+ 2,2		763,11	+ 4,6		763.11	+ 5,0		764.45	+ 4,3		+ 5,3	+ 2,1	Brouillard épais......	S. E.
25	764,54	+ 2,7		763,85	+ 5,4		762,96	+ 5,9		761,52	+ 7,2		+ 7,2	+ 2,6	Couvert..............	S. E.
26	758,06	+ 9,7		757,01	+10,4		755,09	+12,4		750,73	+11,0		+12,4	+ 6,1	Quelques éclaircies..	S. S. O
27	741,89	+10,0		739,44	+12,0		738,45	+12,5		738,26	+11,1		+12,7	+ 9,9	Couvert..............	S.
28	737,37	+ 8,6		736,03	+ 9,1		734.67	+ 9,5		736,34	+ 9,0		+ 9,9	+ 8,4	Couvert, pluie.......	S. fort
29	742,98	+ 7,2		745,30	+ 9,3		748,54	+ 9,0		753,36	+ 6,8		+ 9,7	+ 7,2	Très-nuageux.........	O.
30	757.64	+ 4,9		758,15	+ 8,1		757,97	+ 9,3		758,54	+11,0		+11,2	+ 4,5	Couvert.	S.
1	761,82	+ 9,4		761,51	+11,8		761,14	+12,8		761,43	+10,0		+13,3	+ 8,2	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	763,57	+ 6,7		762,98	+ 8,4		762,25	+ 9,4		762,59	+ 6,8		+10,0	+ 5,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,800
3	752,33	+ 5,7		752,12	+ 7,5		751,81	+ 8,3		752,38	+ 7.5		+ 9,0	+ 4,6	... Moy. du 21 au 30	Terr. 2.500
	759,24	+ 7,3		758,87	+ 9,3		758,40	+10,2		758,80	+ 8,1		+10,7	+ 6,1	... Moyenne du mois......	+ 8°,4

MÉMOIRE

Sur le refroidissement nocturne des corps exposés à l'air libre par un temps calme et serein, et sur les phénomènes qui en résultent près de la surface terrestre;

PAR M. MELLONI.

(Lu à l'Académie royale des Sciences de Naples, les 23 février, 9 et 16 mars 1847.)

TRADUIT DE L'ITALIEN SOUS LES YEUX DE L'AUTEUR.

Wilson fut le premier qui observa le froid produit dans les corps exposés pendant la nuit, en campagne ouverte, sous un ciel pur et un air tranquille. Ses observations furent effectuées, vers la fin de l'année 1783, à l'aide de deux thermomètres, l'un placé sur la neige, l'autre librement suspendu à la hauteur de 4 pieds. Dans une de ces nuits, le thermomètre inférieur, par un ciel complétement serein, marquait — 21°,7; le thermomètre supérieur, — 15 degrés. La différence de 6 degrés diminua rapidement lorsque des nuages parurent sur l'horizon, et cessa entièrement quand le ciel fut tout à fait couvert: les deux thermomètres étaient alors descendus à — 13°,9 (1).

Quelques années plus tard, Six trouva qu'un thermomètre posé sur l'herbe d'un pré pendant les nuits calmes et sereines se tenait à quelques degrés plus bas qu'un autre thermomètre parfaitement semblable suspendu à 5 ou 6 pieds de hauteur, la différence entre les deux indications montant quelquefois à 7°,5 (2).

Wells institua, au commencement de notre siècle, une longue série d'expériences analogues à celles de Six, mais plus étendues et plus variées, en mettant les thermomètres

(1) *Edinburg Phil. Transact.*, tome I, page 153.
(2) SIX's *posthumous Works*; Canterbury, 1794.

au contact du sol et des feuilles des plantes, ou en les enveloppant de laine, de coton et d'autres substances. Ces thermomètres, placés à une petite distance de la surface terrestre, dans les temps de calme et de sérénité, donnèrent des abaissements de 4°,5, et même de 7°,8, au-dessous d'un thermomètre dépourvu de toute enveloppe, et suspendu à la hauteur de 4 pieds (1). Toutes ces indications tendaient à se rapprocher entre elles, et s'égalisaient même quelquefois entièrement quand le vent soufflait, ou lorsque le ciel se couvrait de nuages, ou que l'on étendait horizontalement, à la distance de quelques pieds, un écran sur les thermomètres, de manière à leur ôter l'aspect de la voûte céleste.

Les expériences de Wells ont été répétées par plusieurs observateurs, et notamment par M. Pouillet. Ce dernier physicien introduisit un des thermomètres dans le duvet de cygne que renfermait un vase posé sur le sol, et laissa l'autre, à l'instar de Wells et de Wilson, suspendu librement à 4 pieds de hauteur. Le thermomètre inférieur, dans certaines nuits, descendait de 8 et 9 degrés au-dessous du thermomètre supérieur (2).

Les différences de température entre les deux thermomètres employés dans ces diverses expériences sont dues évidemment à la radiation calorifique vers les régions supérieures de l'atmosphère; et le seul fait de la promptitude avec laquelle elles diminuent ou cessent complétement à l'apparition des nuages, ou sous la simple influence d'un obstacle qui s'oppose à l'échange calorifique entre les thermomètres et le ciel, en est déjà une preuve bien évidente. Cependant, si on les examine avec attention, il n'est pas difficile de se convaincre que ces différences ne représentent point les excès du rayonnement du thermomètre inférieur sur celui du thermomètre supérieur.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, tome V, page 183.
(2) Pouillet, *Éléments de Physique*, 4e édition (1844), page 610.

Et, en effet, on sait que la température de l'air, considérée à différentes distances du sol, n'est pas constante, mais variable avec la hauteur. En général, la chaleur augmente pendant le jour, en se rapprochant de la surface terrestre; mais le contraire a lieu dans les nuits tranquilles et sereines. Ce dernier fait, qui fut d'abord constaté par Pictet, sur la fin du dernier siècle, et confirmé ensuite par Six, Maveix et d'autres expérimentateurs, conduit évidemment à la conséquence que, dans les expériences dont il est question ci-dessus, les thermomètres plus rapprochés de la terre acquièrent, *par le simple contact du milieu où ils sont plongés*, une température plus basse que celle des thermomètres supérieurs; et que, par conséquent, la différence des deux températures n'est pas due en totalité au rayonnement. Ensuite, comme le verre est doué d'un grand pouvoir émissif, les thermomètres nus se refroidissent tout autant que les corps les plus rayonnants, et ne sauraient indiquer, en présence d'un ciel serein, la véritable température de l'air.

Ainsi, pour avoir des résultats comparables, et juger de combien un thermomètre couvert, ou enveloppé d'une substance donnée, s'abaisse pendant la nuit au-dessous de la température ambiante, il faut trouver le moyen de neutraliser, ou du moins de diminuer autant que possible le rayonnement du thermomètre qui mesure la température de l'air; et il est absolument indispensable que les deux instruments se maintiennent, pendant les observations, dans la même couche horizontale de l'atmosphère.

Le fait bien connu du pouvoir rayonnant des métaux, moindre que celui de tous les autres corps, conduisit plusieurs observateurs à couvrir de feuilles d'or, d'argent ou d'étain le thermomètre destiné à la mesure des températures atmosphériques; mais ces enveloppes ne satisfont guère aux conditions exigées, à cause de la difficulté extrême d'adapter exactement sur le verre les feuilles métalliques sans qu'il

9.

se forme des plis, ou sans laisser à découvert quelques parties du réservoir thermométrique. Et puis, comme le thermomètre enveloppé dans la feuille métallique fut employé uniquement à mesurer les températures de l'air, et que, pour obtenir l'effet du rayonnement des différentes substances, on continua à faire usage des thermomètres nus, il s'ensuivit une nouvelle cause d'erreur, par suite de la différente sensibilité de ces deux espèces de thermomètres, les premiers étant nécessairement un peu plus paresseux que les seconds. On peut facilement éviter l'un et l'autre inconvénient, en préparant de la manière suivante tous les thermomètres qu'on veut employer dans les recherches sur le refroidissement nocturne.

Que l'on se procure d'abord un petit cylindre de liége à texture fine, de forme et de dimensions à peu près égales à celles d'un bouchon ordinaire; qu'on le perce suivant l'axe d'une petite ouverture, où l'on introduira l'extrémité d'un thermomètre gradué sur son tube; et ayant poussé doucement le bouchon jusqu'à la distance de 5 ou 6 millimètres de la boule, qu'on le fixe solidement dans cette position avec du mastic et quelques petits coins de bois ou de carton. On appliquera ensuite sur une feuille de papier le tube thermométrique, pour en relever l'échelle, que l'on fera graver sur une bande d'ivoire fort mince. Cette échelle mobile en ivoire sera enfin ajustée au thermomètre, moyennant une incision faite à la partie supérieure du bouchon, et arrêtée stablement à l'aide de deux petits clous, lorsque l'on aura établi une coïncidence parfaite entre ses divisions et celles du verre. On fixera alors la petite bande d'ivoire sur le tube, comme on le fait ordinairement sur les thermomètres à échelle mobile. Dans les instruments ainsi préparés, l'extrémité de la colonne de mercure et le degré correspondant de l'échelle se montrent tout d'abord très-distinctement, lorsqu'on les regarde dans l'obscurité au moyen d'une lumière placée derrière la bande d'ivoire, ce qui est

d'une grande importance pour les observations nocturnes. Mais une qualité bien autrement précieuse de ces thermomètres à bouchon consiste dans leur grande aptitude à se prêter aux mesures de comparaison entre les températures de l'air et des corps qui rayonnent vers les espaces célestes.

A cet effet, on prend un petit vase d'argent ou de laiton, semblable à un dé à coudre, dont la surface serait lisse et polie, et dont les dimensions soient assez grandes pour contenir la boule du thermomètre, et revenir ensuite s'adapter avec frottement à l'extrémité inférieure du petit cylindre de liége. Le thermomètre, ayant son réservoir ainsi préservé par une armure en métal, et le tube garanti par une enveloppe de même nature, perd presque complétement, comme nous le verrons bientôt, son pouvoir émissif, et fournit, par conséquent, la véritable température de la couche d'air où il se trouve plongé. D'autre part, si l'on couvre la surface extérieure de l'armure de noir de fumée ou d'un vernis, le pouvoir émissif de l'appareil est élevé à son maximum, et le thermomètre, disposé convenablement à l'air libre, descend au-dessous de la température ambiante, en rayonnant vers les régions supérieures de l'atmosphère. Tout ceci résulte évidemment des expériences suivantes.

Le 17 septembre dernier (1846), le temps était beau et calme dans la vallée dite de *la Lava,* située entre les villes de Naples et de Salerne. A 9 heures du soir, j'exposai sur une terrasse élevée de 15 mètres au-dessus du sol trois thermomètres sensiblement égaux, armés de la manière que je viens d'indiquer; deux avaient l'armure polie, le troisième l'avait enduite de noir de fumée. Ces thermomètres étaient horizontalement disposés, et chacun d'eux se trouvait avoir son réservoir placé au fond d'un vase en fer-blanc, dont la forme était celle d'un cône tronqué et renversé, ayant 2 centimètres pour rayon de la base inférieure, et 7 centimètres pour le rayon de la base supérieure. Ces vases, qui avaient 8 centimètres de hauteur, étaient soutenus par des

trépieds hauts de 50 centimètres, formés de minces tubes en fer-blanc, qui joignent à une grande solidité l'avantage de présenter très-peu de matière dans leur section transversale, et qui, en offrant ainsi une communication calorifique très-faible avec le plan sous-jacent, rendent presque complétement isolés les corps qu'ils supportent. Pour introduire horizontalement les thermomètres dans les récipients, et les maintenir dans cette position, chaque vase avait une ouverture latérale placée tout près du fond et munie intérieurement d'un tube métallique qui couvrait la moitié du bouchon thermométrique. Les tiges des thermomètres et leurs échelles en ivoire étaient renfermées dans des étuis de fer-blanc mince, qui s'adaptaient à l'autre moitié du bouchon dépassant la paroi extérieure du vase, et pouvaient s'ôter et se replacer à volonté, pour observer les indications des instruments et les préserver de l'humidité atmosphérique, et surtout des effets du refroidissement des échelles d'ivoire et des tiges thermométriques (1).

Les ouvertures des vases furent d'abord fermées à l'aide de disques de fer-blanc.

Après une demi-heure d'exposition, et, par conséquent, à $9^h 30^m$, les trois thermomètres marquaient la même tem-

(1) Si on laissait les tubes des thermomètres exposés à l'air libre, le froid résultant de leur rayonnement vers le ciel pourrait troubler les actions des différentes matières appliquées aux réservoirs, à tel point qu'il serait souvent impossible de reconnaître les différences dues à leurs pouvoirs émissifs. Et il est bien aisé de se rendre compte de la cause de cette confusion, en réfléchissant que, dans la position verticale où l'on tient ordinairement le thermomètre, les radiations partent de tous les points de la surface du tube. Le froid produit sur les couches superficielles se propage le long des parois jusqu'au réservoir, et transversalement jusqu'au milieu. Les liquides de la colonne thermométrique qui se contractent, tombent et sont remplacés par une portion correspondante des particules situées dans le réservoir, et il s'établit une circulation dont l'effet refroidissant s'ajoute à celui qui dérive du contact direct entre le tube et le réservoir; en sorte qu'une bonne partie du froid produit par le rayonnement de la tige se communique à toute la masse du liquide thermoscopique et au réservoir du thermomètre.

pérature de $17^{\circ},6$ (1), ou, pour parler plus exactement, ils ne différaient entre eux que de ces mêmes fractions de degré (0,05 et 0,09) qu'avaient présentées les trois instruments nus plongés dans un grand vase d'eau tiède. A 10 heures, on observa encore les thermomètres, et l'on trouva que tous les trois marquaient une température de $17^{\circ},3$. A $10^{h}30^{m}$, les trois colonnes thermométriques indiquaient $17^{\circ},1$.

Ces premières observations prouvaient déjà clairement que les armures de métal dont étaient garnis les deux premiers thermomètres, et les parois également métalliques des trois récipients, ne se refroidissaient pas d'une quantité bien sensible par rayonnement; car, autrement, les thermomètres doués d'armures métalliques polies auraient marqué une température supérieure à celle du thermomètre dont l'armure était noircie. Mais cette conclusion devint de toute évidence lorsqu'on ôta les couvercles des deux derniers vases, en laissant dans les conditions précédentes un seul des deux thermomètres à armure polie. Alors le

(1) Lorsqu'on expérimente au milieu des champs, pendant les nuits tranquilles et sereines, l'air qui environne les thermomètres est toujours très-humide : nous reconnaîtrons plus tard la cause de cette grande humidité. En l'admettant maintenant comme un fait certain, il en résulte évidemment que, dans ce cas, le froid transmis par la tige à la boule du thermomètre fera précipiter la vapeur aqueuse sur la substance quelconque qui la recouvre. Or l'eau, étant douée d'un grand pouvoir émissif, commencera à rayonner elle-même et à refroidir directement le réservoir thermométrique, et ce froid deviendra sensiblement égal à celui des corps les plus rayonnants; de sorte que deux thermomètres à tubes découverts, dont l'un ait le réservoir peint avec du noir de fumée, et l'autre doré ou argenté, exposés à l'air libre pendant les nuits calmes et sereines, après avoir présenté une différence de froid en faveur de la première substance, finiront par indiquer plus tard le même degré de chaleur.

Voilà pourquoi certains expérimentateurs n'ont observé aucune différence bien appréciable entre les refroidissements nocturnes d'une série de thermomètres *à tige dénudée*, disposés à la même hauteur, quoique les réservoirs de ces instruments fussent couverts de diverses substances, ou mis en communication avec des plateaux de diverse nature soutenus par des *cylindres de verre*.

thermomètre noirci commença à descendre rapidement; 10 minutes après, il avait atteint son plus grand abaissement, et marquait 3°, 4 de moins que le thermomètre contenu dans l'autre vase découvert, et celui-ci indiquait la même température que le thermomètre du récipient fermé.

Or l'immobilité du thermomètre métallique dans le vase ouvert, et l'identité de son indication avec celle du thermomètre métallique dans le vase fermé, démontrent incontestablement : 1° que le froid du thermomètre noirci est dû au rayonnement, et non pas au contact de l'air extérieur; 2° que le froid produit par le rayonnement du thermomètre métallique est nul, du moins si faible, qu'il échappe à l'observation immédiate.

La première conclusion est parfaitement conforme à ce que nous savons sur le grand pouvoir rayonnant du noir de fumée; mais la seconde est en opposition avec le rapport admis jusqu'à présent entre le pouvoir émissif du noir de fumée et celui qu'on attribue aux surfaces métalliques. En effet, si l'on appelle 100 le rayonnement calorifique du noir de fumée, l'or, l'argent, l'étain et le laiton rayonneraient tous comme 12, d'après les expériences de Leslie, insérées dans tous les Traités de physique. Le froid acquis par le thermomètre noir, en vertu de son exposition libre au ciel étant de 3°, 4, le thermomètre métallique découvert devait donc se refroidir de $\frac{12}{100}$ 3°,4, c'est-à-dire de 0°,41, quantité très-sensible sur un instrument qui portait l'échelle divisée en cinquièmes de degré; et cependant l'expérience ne révélait aucune variation bien appréciable dans la colonne du thermomètre métallique découvert.

D'autre part, si les surfaces métalliques ne sont pas douées de cette puissance d'émission calorifique que les physiciens leur ont généralement assignée, il n'était certes pas à présumer qu'elles fussent absolument dépourvues de la force rayonnante.

J'ai donc tâché de reprendre avec la plus grande exac-

titude possible les expériences de comparaison entre les rayonnements du noir de fumée et ceux des métaux exposés à l'action nocturne du ciel serein.

Les personnes qui ont eu l'occasion de comparer avec beaucoup de précision la marche de plusieurs thermomètres placés dans les mêmes circonstances se seront convaincues sans doute que, quelle que soit l'habileté du fabricant et la nature des procédés employés pour la détermination des points de comparaison, on arrive difficilement à obtenir l'identité dans les indications de deux thermomètres. Ce défaut serait d'une bien faible importance dans les recherches qui, comme les nôtres, visent à une détermination de valeurs purement relatives; car on pourrait déterminer les différences existant entre l'un et l'autre thermomètre à une température constante, et rendre ainsi les observations identiques par une simple addition ou soustraction. Mais l'expérience prouve que la différence entre les indications de deux thermomètres ne reste pas généralement invariable dans les points de l'échelle éloignés l'un de l'autre, et qu'elle est même souvent variable dans les points rapprochés, selon que les deux instruments sont soumis à une variation de température plus ou moins brusque.

Pour vaincre ces difficultés, j'ai d'abord choisi dans ma collection les trois thermomètres *atmosphériques* qui s'accordaient le plus entre eux, et après les avoir armés de la manière ci-dessus énoncée, je les ai introduits dans leurs récipients coniques fermés, et exposés le 9 octobre (1) sur la terrasse, à 8 heures du soir, par un temps très-calme et

---

(1) En voyant un intervalle de vingt-deux jours entre ces expériences et les précédentes, on ne doit pas en conclure que, dans toutes les nuits intermédiaires, la saison ne fût point propice aux observations, ainsi qu'il sera facile de s'en convaincre par les dates successives; mais plutôt que les expériences dont il s'agit ne se sont pas succédé dans l'ordre adopté dans ce Mémoire. Les idées et les faits n'ont pas toujours marché avec toute la régularité désirable. Cependant le travail étant fini, j'ai tâché de coordonner les matériaux recueillis le mieux qu'il m'a été possible de le faire.

serein. Pour être plus clair, appelons A, B, C les trois thermomètres. Une demi-heure après, on a commencé à observer les instruments, dont les indications recueillies de trois en trois minutes fournirent les données suivantes :

HEURE de l'observation.	TEMPÉRATURES DES TROIS THERMOMÈTRES NOIRCIS contenus dans les récipients fermés.		
	A.	B.	C.
h m	o	o	o
8.30..............	17,80	17,88	17,90
8.33..............	17,79	17,83	17,84
8.36..............	17,77	17,80	17,82
8.39..............	17,73	17,75	17,80
8.42..............	17,73	17,72	17,75
	88,82	88,98	89,11
Moyennes	17,764	17,796	17,822

Ainsi, les différences rapportées au minimum de la valeur de A, c'est-à-dire à l'indication moyenne de cet instrument, étaient alors

$$17^\circ{,}796 - 17^\circ{,}764 = 0^\circ{,}032 \text{ pour B},$$

et

$$17^\circ{,}822 - 17^\circ{,}764 = 0^\circ{,}058 \text{ pour C}.$$

On enleva ensuite les lames métalliques qui recouvraient les récipients; et à $9^h\ 15^m$, on nota de nouveau, toutes les trois minutes, les indications des thermomètres. Voici les résultats de ces dernières observations.

HEURE de l'observation.	TEMPÉRATURES DES TROIS THERMOMÈTRES NOIRCIS contenus dans les récipients ouverts.		
	A.	B.	C.
h m	o	o	o
9.15	14,15	14,20	14,24
9.18	14,15	14,17	14,22
9.21	14,13	14,17	14,19
9.24	14,12	14,13	14,18
9.27	14,10	14,12	14,15
	70,65	70,79	70,98
Moyennes.....	14,13	14,158	14,196

En prenant les différences entre B, C et A, on obtient

$$14^{\circ},158 - 14^{\circ},13 = 0^{\circ},028 \text{ pour B},$$

et

$$14^{\circ},196 - 14^{\circ},13 = 0^{\circ},066 \text{ pour C},$$

différences qui sont sensiblement égales aux précédentes dans les limites des erreurs qu'on peut commettre en appréciant des fractions inférieures aux dixièmes de degré qui étaient marqués sur l'échelle, et laissaient encore un intervalle considérable entre l'une et l'autre division.

Les moyennes de ces deux couples de différences sont 0,030 et 0,062; on pouvait donc admenttre *que, entre 14 et 18 degrés, et les températures peu éloignées de ces deux limites,* il fallait retrancher 0°,03 du thermomètre B, et 0°,062 du thermomètre C, pour obtenir la température du thermomètre A.

Après avoir déterminé les corrections à faire *dans les circonstances actuelles de l'expérience,* on supprima les armures noircies des thermomètres A et B, qui furent remplacées par des armures d'argent bien poli. On ferma ensuite les récipients de ces deux thermomètres, ainsi que le troisième récipient contenant le thermomètre noirci C.

Le temps continuait à être calme et serein, et la tempé-

rature de l'air n'avait pas changé de beaucoup sur la terrasse où les appareils étaient disposés. A 10 heures, A indiquait 17°,65, B 17°,69, C 17°,70. En appliquant aux deux derniers leurs corrections respectives, on obtient 17°,66 pour B, et 17°,638 pour C; de sorte que les trois thermomètres étaient à la même température. Alors on ôta les couvercles de B et de C en laissant fermé A, et à $10^h,30^m$ on reprit les observations dont les résultats se trouvent consignés dans le tableau suivant :

HEURE DES OBSERVATIONS.	TEMPÉRATURES des thermomètres dans leurs récipients		
	fermé.	ouvert.	
	A.	B.	C.
	Métallique.	Métallique.	Noirci.
h m	o	o	o
10.00	17,55	17,50	14,07
10. 3	17,55	17,46	14,05
10. 6	17,53	17,44	14,05
10. 9	17,51	17,44	14,03
10.12	17,52	17,42	14,03
10.15	17,53	17,41	14,02
10 18	17,51	17,39	14,00
10 21	17,50	17,37	13,95
10.24	17,50	17,36	13,92
10.27	17,49	17,34	13,92
	175,22	174,13	140,03
Moyennes..........	17,522	17,413	14,003
	0,000	0,030	0,062
Moyennes corrigées..	17,522	17,383	13,941

En soustrayant de la moyenne de A les moyennes corrigées de B et de C, on a les différences 0°,108 pour B, et 3°,581 pour C; et, par conséquent, si l'on fait 3,581 = 100, la valeur du pouvoir émissif ou rayonnant de l'argent qui

formait l'armure du thermomètre B sera

$$\frac{108}{3581} 100 = 3,026,$$

valeur qu'on peut regarder comme exacte dans une limite d'erreur de 15 ou 20 millièmes, comme cela résulte évidemment, et de la nature des instruments employés, et de la grande régularité des différentes séries d'observations : ainsi, l'argent laminé rayonne environ quatre fois moins que les physiciens ne l'ont cru jusqu'ici.

Ce résultat se rapproche beaucoup de celui que MM. de la Provostaye et Desains ont obtenu dernièrement sur le pouvoir émissif du même métal, à l'aide du thermo-multiplicateur et du cube de Leslie. En effet, si l'on désigne toujours par 100 le pouvoir rayonnant du noir de fumée, l'argent chimiquement précipité sur le cuivre rayonnerait, d'après ces savants, comme 5,37 à l'état naturel, et comme 2,10 lorsqu'il est poli ; le pouvoir émissif de l'argent ordinaire serait 2,94 en sortant du laminoir, et 2,38 après avoir été bruni.

Dès l'année 1838, j'avais déduit de quelques observations que la différence du pouvoir émissif résultant de l'expérience si connue, de Leslie, d'une surface raboteuse et d'une surface lisse du même métal, ne provenait pas, comme on le pensait alors généralement, du poli plus ou moins grand de la surface, mais bien de la différence de densité produite, *dans les substances métalliques*, par les rayures faites sur le métal, afin de changer la surface lisse en surface raboteuse ; lesquelles rayures, pour les cas ordinaires des métaux laminés, mettaient à nu la partie interne, plus tendre et plus rayonnante que la surface : en sorte que ces changements de densité suffisaient pour rendre compte du phénomène observé jusqu'ici, même dans le cas où le métal est inoxydable. Cette proposition me parut démontrée d'une manière incontestable par les deux faits suivants :

1°. L'argent fondu et refroidi lentement dans les moules, poli à l'huile et au charbon recuit, ensuite rayé avec la pointe du diamant, de manière à comprimer et à condenser le fond des rayures, diminue, au lieu d'augmenter, son pouvoir rayonnant, en passant de l'état de poli à l'état de rudesse.

2°. Cette même qualité d'argent poli perd également de sa puissance émissive, étant battue fortement sur l'enclume ou passée au laminoir (1).

Maintenant, il est aisé de voir que les expériences des deux physiciens français rentrent tout à fait dans le même principe; car l'argent précipité chimiquement sur le cuivre étant beaucoup moins dur et moins dense que l'argent laminé, et celui-ci encore moins que l'argent poli, les pouvoirs émissifs de ces diverses sortes d'argent suivent exactement l'ordre inverse des densités. Les différences que j'ai étudiées se rapportaient uniquement au pouvoir rayonnant du métal dans son état de plus grande activité; tandis que les expériences de MM. de la Provostaye et Desains déterminent le pouvoir émissif de l'argent et d'autres métaux, par rapport au noir de fumée : de là probablement la légère erreur historique contenue dans l'introduction de leur Mémoire. Selon MM. de la Provostaye et Desains, le rapport admis jusqu'ici entre le pouvoir émissif des métaux et celui du noir de fumée résulterait aussi bien des expériences de Leslie que des travaux de Petit et Dulong, et de mes recherches. Il est très-vrai que Petit et Dulong ont obtenu des résultats peu différents de ceux de Leslie (2); mais aucun travail n'a été publié par moi sur cette matière. Les seules questions qui m'ont paru suffisamment éclaircies par l'expérience, pour mériter l'attention des physiciens, sont d'abord l'action des inégalités de surface que nous avons

---

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, année 1838.

(2) *Recherches sur la mesure des temps*. Paris, 1818, page 75.

signalée tout à l'heure, et l'action de la couleur, questions qui reçurent l'une et l'autre une solution négative. J'examinai ensuite l'influence que l'épaisseur de la couche rayonnante du corps chaud exerce sur le phénomène des rayonnements, cause unique, à mon avis, des différences énormes que l'on observe entre les pouvoirs émissifs des diverses substances. Quant à la détermination numérique du rayonnement des métaux, rapporté au rayonnement du noir de fumée, on peut aisément se convaincre qu'il n'en a jamais été question dans les différents Mémoires que j'ai publiés sur le calorique rayonnant.

J'ajouterai, enfin, que des expériences analogues à celles de MM. de la Provostaye et Desains m'avaient déjà fait soupçonner l'erreur annoncée par ces savants physiciens. Mais la différence entre la valeur nouvelle et l'ancienne était tellement grande, que je fus tenté de l'attribuer à quelques défauts de construction dans le thermo-multiplicateur que j'avais employé. Maintenant l'accord des résultats obtenus par des méthodes si différentes, telles que le rayonnement des cubes de Leslie sur le thermo-multiplicateur, et le rayonnement des thermomètres à surface métallique vers le ciel serein, me semble de nature à lever tous les doutes. Espérons que ces observations seront répétées et complétées par les physiciens, et que bientôt les valeurs très-inexactes des pouvoirs émissifs de l'or et de l'argent, du cuivre, de l'étain, du laiton, déduits des recherches de Leslie, Petit et Dulong, seront effacées des ouvrages scientifiques, et remplacées par des mesures plus précises.

La marche parallèle des thermomètres à armure polie, dans des vases fermés ou ouverts, et surtout la différence excessivement faible de leur indication, montrent que, dans l'un ou l'autre cas, ces instruments fournissent la véritable température de la couche d'air où ils sont plongés, et que, par conséquent, la fermeture du vase est inutile, lorsque la nature des recherches n'exige pas une extrême précision

dans les mesures. Il est d'ailleurs de toute évidence que si la présence du vase (dont les parois tendent à augmenter le refroidissement du thermomètre, en le préservant du rayonnement du sol, en réfléchissant vers le ciel la chaleur rayonnée par l'instrument vers la surface terrestre, et en maintenant un certain calme dans l'air qui l'environne) n'altère pas sensiblement l'indication thermométrique relative à la température de la couche d'air où l'instrument est plongé, cette température devra être donnée avec une précision d'autant plus grande par le thermomètre pourvu d'un simple étui métallique, et librement suspendu à de longs fils métalliques, ou posé sur un soutien formé de tubes de fer-blanc, ainsi que nous l'avons indiqué ci-dessus.

Le moyen d'obtenir la véritable température de l'air étant connu, rien n'est plus facile que de déterminer les divers degrés de froid, c'est-à-dire les abaissements au-dessous de la température de l'air, produits par les radiations nocturnes des différentes substances. En effet, il suffit d'appliquer ces substances sur les armures d'un certain nombre de thermomètres, introduits dans leurs vases coniques respectifs, et exposés à l'air libre pendant les nuits calmes et sereines, avec le thermomètre tout armé de métal poli, donnant à chaque instant la température de l'air, que nous appellerons, pour plus de clarté, *thermomètre atmosphérique*. Tous les réservoirs thermométriques devront être à la même hauteur. Chaque thermomètre sera comparé, à plusieurs reprises, avec le thermomètre atmosphérique : l'*action frigorifique* de la substance qui le recouvre sera égale à la différence des deux instruments, lorsque cette différence se conserve invariable pendant deux ou trois observations consécutives.

Voici quelques résultats obtenus par cette méthode dans la nuit du 17 octobre 1846.

NOM du corps rayonnant.	TEMPÉRATURE du corps.	TEMPÉRATURE de l'air.	DIFFÉRENCES.	RAPPORTS.
Noir de fumée...........	14°,21	17°,61	3°,40	100
Carbonate de plomb......	13,94	17,30	3,36	99
Vernis..................	14,10	17,42	3,30	97
Colle de poisson........	13,67	16,93	3,26	96
Verre	13,63	16,79	3,16	93
Plombagine..............	13,60	16,52	2,92	86

Dans ces expériences, ainsi que dans toute autre mesure relative à la comparaison des froids nocturnes, résultant d'une différence de pouvoir émissif, il est nécessaire d'opérer *loin du sol et par un temps sec;* car si l'air est très-humide, et que la vapeur acquise se précipite en vertu d'un faible degré de froid, les différences marquées par les thermomètres à armures peintes se montrent d'abord, et disparaissent ensuite graduellement.

La raison de ce fait, qui se trouve déjà signalée dans la note de la page 135, est facile à concevoir, si l'on réfléchit que, dans les temps de grande humidité, les corps plus ou moins rayonnants se couvrent bien vite de gouttelettes d'eau, et acquièrent, tout au bout du compte, le degré de pouvoir émissif de ce liquide.

Si les substances dont on veut connaître le pouvoir rayonnant ne peuvent être appliquées sur l'armure métallique du thermomètre, ainsi que les sables, les terres, les bois et les feuilles des plantes, on laisse alors l'armure polie, et l'on introduit les métaux dans le fond du récipient conique en quantités telles, qu'étant ramassées autour du thermomètre, elles en recouvrent à peine le réservoir. Le froid résultant de leur rayonnement se propage, comme dans les expériences précédentes, au corps thermoscopique, qui finit par marquer un abaissement de température plus

ou moins grand, selon la sérénité du ciel, la tranquillité de l'air et la nature du corps rayonnant.

Sept vases préparés de cette manière, le premier avec du noir de fumée en poudre, le second avec de l'herbe, le troisième avec des feuilles d'orme et de peuplier, le quatrième avec de la terre végétale, le cinquième avec du sable siliceux, le sixième avec de la sciure de peuplier, le septième avec de la sciure d'acajou, fournirent les résultats suivants, la nuit du 27 septembre :

NOM du corps rayonnant.	TEMPÉRATURE		DIFFÉRENCES.	RAPPORTS.
	du corps.	de l'air.		
	o	o	o	
Noir de fumée.............. .	17,50	20,40	2,90	100
Différ. herbes à feuilles lisses.	17,24	20,23	2,99	103
Feuilles d'orme et de peuplier..	17,17	20,10	2,93	101
Sciure de peuplier............	17,51	20,38	2,87	99
Sciure d'acajou..............	17,05	19,80	2,75	95
Sable siliceux................	17,45	20,15	2,70	93
Terre végétale................	17,02	19,69	2,67	92 (*)

(*) Les observations eurent lieu entre les 8 heures et les 11 h. 30 m. Sur le minuit, quelques nuages parurent à l'horizon du côté de Naples ; en peu d'instants, le ciel fut complétement couvert. Tous les thermomètres marquaient 20 degrés environ à 12 h. 25 m.

Ici le froid est un peu moindre, parce qu'une partie de l'effet dû à la réflexion des parois ne peut plus être exercée sur le thermomètre, comme dans le cas précédent; mais *le rayonnement et le froid consécutif se manifestent, sans aucun doute, dans les sables, les terres, les bois et les feuilles des plantes, comme dans le noir de fumée.* Et quoiqu'on ne puisse établir une comparaison rigoureuse entre ces données, à cause des différences de conductibilité et de masse entre les substances soumises à l'expérience, le pouvoir émissif de ces substances terreuses et végétales ne paraît pas différer beaucoup de celui du noir de fumée.

D'autre part, personne ne saurait douter que les différents degrés de froid observés dans ces expériences proviennent de la chaleur émise vers l'espace ou les régions élevées de l'atmosphère, par les différentes substances qui enveloppent l'armure thermométrique, puisqu'on les voit diminuer à l'instant même, ou enfin complétement, lorsque les nuages viennent se placer, comme d'immenses diaphragmes, au-dessus des corps, en ôtant ainsi toute communication entre le ciel et la terre.

Une autre preuve non moins concluante de la même vérité, est la cessation de différence entre l'un et l'autre thermomètre garni, et la facilité avec laquelle ils remontent tous à la température du thermomètre à armure libre, lorsqu'on ferme les ouvertures des récipients à l'aide de disques métalliques.

Quant à la portion du ciel qui agit avec plus d'intensité dans ce genre de phénomènes, il est aisé de se convaincre qu'elle consiste dans un certain espace circulaire, qui a pour centre le zénith du lieu d'observation. En effet, si pendant qu'on expérimente par un temps serein, le ciel se couvre lentement de nuages, les différences entre les thermomètres enveloppés de substances rayonnantes et le thermomètre à surface métallique diminuent très-peu pendant que les nuages sont encore éloignés de 30 ou 35 degrés de la ligne verticale élevée sur le lieu d'observation. Une fois cette limite dépassée, ces différences décroissent rapidement, et disparaissent tout à fait quand l'espace angulaire de 35 degrés autour du zénith est entièrement couvert de nuages. Mais sans attendre ces changements de temps, qui sont malheureusement plus fréquents que ne le voudrait l'observateur occupé d'expériences sur le refroidissement nocturne, on peut arriver à la même conclusion par un artifice bien simple. En effet, il suffit d'incliner l'axe vertical du vase conique qui contient la boule d'un thermomètre à armure noircie ou vernie, pour voir, pendant ce temps de calme et

de sérénité, le thermomètre conserver sensiblement le même degré de froid, jusqu'à ce que l'inclinaison forme avec la verticale un angle de 30 ou 35 degrés; au delà de cette limite, la température du thermomètre se rapproche de celle de l'atmosphère, et n'en diffère plus que d'une petite fraction de degré, lorsque l'axe du récipient est amené dans la position horizontale.

La loi de la proportionnalité de la chaleur au sinus de l'angle formé par les rayons, avec la normale élevée sur l'élément de la surface rayonnante, conduisit Fourier à la conséquence, que le rayonnement calorifique ne provient pas seulement de la surface des corps, mais aussi d'une certaine profondeur; ce qui résultait d'ailleurs, avec la plus grande évidence, des observations directes de Leslie et de Rumfort.

Pour vérifier ce fait relativement à la radiation nocturne, on préparera deux thermomètres à bouchon, de manière que l'un ait son armure peinte avec une seule couche de vernis, l'autre avec huit ou dix ; et après avoir exposé les deux instruments pendant la nuit à l'air libre, ou mieux encore, dans leurs vases coniques ouverts, on verra que le premier se tient constamment plus haut que le second. A 7 heures du soir, le 19 septembre, je disposai sur ma terrasse deux de ces thermomètres vernis, et un troisième à armure polie. Une heure après, les trois instruments indiquaient 19°,4, 18°,9, 16°,5 : la première indication appartenant à la surface métallique, la seconde à la surface couverte d'une seule couche de vernis, et la troisième à la surface qui avait dix couches superposées de la même substance. Les thermomètres, observés à 9 heures, donnèrent 18°,2, 17°,7, 14°,8. Concluons-en qu'ici, comme dans les expériences de Leslie et de Rumfort, une portion du rayonnement d'où provient le froid des thermomètres résulte de la chaleur des points qui se trouvent à une certaine profondeur au-dessous de la surface.

Cette propriété calorifique, qui se révèle pendant la

transformation de la chaleur ordinaire en chaleur rayonnante, rend parfaitement compte d'un phénomène que certains observateurs croient suffisant pour renverser de fond en comble la théorie de Wells sur la formation de la rosée. On voit généralement aujourd'hui que, d'après ce savant anglais, la rosée serait une conséquence directe des rayonnements nocturnes; d'où provient, dans les plantes et autres corps exposés à l'air libre, le froid nécessaire pour précipiter la vapeur aqueuse transparente et invisible, répandue dans l'atmosphère. Or, si l'on admet comme vraie la tendance des corps à se refroidir sous l'action du ciel serein, disent les adversaires de la théorie de Wells, cette tendance serait compensée par la chaleur de l'air ambiant, surtout lorsque le corps est très-mince, et, par conséquent, doué d'une masse excessivement petite comparativement à l'étendue de la surface.

Ainsi, les toiles d'araignée répandues à profusion dans la campagne pendant certaines saisons de l'année ne pourraient guère descendre au-dessous de la température ambiante, et devraient se maintenir sensiblement sèches pendant toute la durée de la nuit; et l'on observe précisément le contraire, puisque, à circonstances égales, ces petits corpuscules se baignent plus abondamment de rosée que toute autre substance. Mais l'objection suppose une ignorance absolue du fait qu'on vient de rappeler et des connaissances élémentaires de physique.

En effet, comme le contact de l'air se produit uniquement à la surface, et que le rayonnement a lieu non-seulement à la surface, mais aussi dans les points situés à une certaine profondeur, les corps qui rayonnent vers le ciel serein, pendant la nuit, peuvent être comparés à un vase rempli d'eau, dont le fond serait percé de plusieurs ouvertures, tandis que, *pour compenser* la perte essuyée, on ferait arriver, par le moyen d'un second récipient de mêmes forme et dimensions, l'eau qui s'écoulerait d'une seule

ouverture de diamètre égal à l'une des ouvertures précédentes, fût-elle la plus large de toutes. L'eau entrerait sans cesse dans le vase, et cependant le niveau du liquide devrait nécessairement baisser. C'est ainsi que diminue la température du corps rayonnant vers le ciel, malgré la chaleur que lui communique le contact de l'air. Cela posé, supposons qu'une quantité donnée de matière soit successivement réduite sous la forme d'un disque de plus en plus grand et mince; la surface de contact avec l'air ira certes en augmentant, mais la couche sous-jacente, qui rayonne librement sa chaleur, augmentera dans la même proportion: en sorte qu'au premier abord, il ne paraît qu'après un certain intervalle de temps, il doive y avoir aucune différence entre le refroidissement des corps minces et celui des corps doués d'une certaine épaisseur. Mais un instant de réflexion suffit pour se convaincre que les toiles d'araignée seront plus aptes à se refroidir que les corps d'un plus grand volume. En effet, les fils dont ces toiles se composent, étant excessivement fins, *rayonnent par tous les points de leur masse*, et ne reçoivent que peu ou point de chaleur des tiges, des feuilles ou du terrain où ils sont appuyés; car la conductibilité, étant en raison inverse des diamètres, devient sensiblement nulle pour des cylindres d'une extrême minceur. Donc le refroidissement nocturne des toiles d'araignée sera plus prompt et plus intense que celui des autres corps; et puisque, d'après l'hypothèse adoptée, la rosée dépend du degré de froid produit, l'abondance des gouttelettes d'eau sur les toiles d'araignée est favorable, et non contraire à la théorie de Wells; et ceux qui prétendent y trouver une objection si formidable aux idées adoptées dans la science ne font que montrer leur inaptitude à juger sainement de pareilles questions scientifiques.

Nous verrons bientôt les conclusions analogues d'autres faits et d'autres observations, que ces juges incompétents regardent comme contraires à l'explication de la rosée

fondée sur le principe du rayonnement nocturne. Mais remarquons dès à présent que, selon ce principe, *le refroidissement des corps doit précéder nécessairement la précipitation de la rosée à leur surface.* Cette proposition fondamentale du principe de Wells peut être facilement démontrée à l'aide de nos appareils.

Il suffit, en effet, d'exposer à l'air libre deux des vases coniques en fer-blanc que nous avons décrits, dont l'un contienne un thermomètre armé de métal poli, et l'autre un thermomètre armé de métal verni. Les thermomètres dans le vase fermé indiqueront tous les deux la même température; mais si l'on ôte les couvercles, et qu'après avoir vérifié le phénomène déjà signalé de l'immobilité du thermomètre métallique et de l'abaissement du thermomètre verni, on observe attentivement la surface du dernier instrument, on la verra d'abord très-brillante, puis légèrement voilée, ensuite de plus en plus terne, et enfin couverte de gouttelettes de rosée. Toute autre substance rayonnante présentera des phénomènes analogues : par exemple, l'herbe placée, comme nous l'avons dit tantôt, sur le fond du vase. Alors la comparaison de ce qui se passe avec les feuilles d'or, d'argent ou de cuivre, coupées en lanières de la même largeur que l'herbe, et superposées comme elle à l'armure métallique du thermomètre, devient fort intéressante et décisive: car, dans ce dernier cas, il n'y a jamais ni froid ni rosée; dans le précédent, au contraire, la rosée, ou ne se montre pas, ou elle se dépose constamment après que le thermomètre a marqué un abaissement de quelques degrés au-dessous de la température de l'air. L'intervalle entre le froid indiqué par le thermomètre et la précipitation de la rosée est toujours très-sensible, même dans les temps les plus humides; il atteint souvent une ou deux heures lorsque l'atmosphère est douée d'humidité moyenne, et, dans les temps de grande sécheresse, l'herbe se main-

tient sèche pendant toute la durée de la nuit. D'ailleurs, on peut produire à volonté l'une ou l'autre de ces phases, et rendre plus ou moins long l'intervalle de temps compris entre le froid marqué par le thermomètre et l'apparition de la rosée, en expérimentant à des élévations plus ou moins grandes au-dessus du sol, sur des terrasses et des toits de différente hauteur par exemple. Car, pendant les nuits calmes et pures, l'humidité atmosphérique augmente rapidement en se rapprochant de la surface terrestre, par suite de certaines actions et réactions de température entre les plantes et l'air ambiant, que nous examinerons bientôt.

Nous avons dit précédemment que les expériences de Wells et d'autres physiciens ne donnent pas la valeur cherchée du froid dû au rayonnement d'une substance donnée, parce que les thermomètres employés par ces observateurs étant à surface vitrée, et placés à des hauteurs différentes, on ne saurait déduire de leurs indications la véritable température de la couche d'air où le corps rayonnant se trouve plongé.

En effet, nos thermomètres à armure métallique en contact avec un corps quelconque, étant comparés avec un thermomètre de même nature isolé dans son vase conique, nous ont fourni des refroidissements bien inférieurs à ceux qui résultent des expériences de Wells. Et cependant les récipients qui entouraient ces thermomètres augmentaient par la réflexion et le calme de l'air intérieur le rayonnement des corps vers le ciel. Si l'on ôte ces récipients, les différences de température deviennent encore moindres, ainsi que cela résulte nettement de la série d'observations suivantes :

NOM du corps rayonnant.	TEMPÉRATURES		DIFFÉRENCES.
	du corps.	de l'air.	
	°	°	°
Noir de fumée............	14,1	15,4	1,3
Vernis....................	14,0	15,3	1,3
Verre.....................	14,1	15,3	1,2
Plombagine................	14,0	15,1	1,1

Le pouvoir émissif du noir de fumée qui, ici comme ailleurs, s'est montré un des corps les plus rayonnants, a été ensuite mesuré dans plusieurs autres circonstances; car à chaque appareil mis en expérience on ajoutait toujours un couple de thermomètres libres, l'un à armure métallique, l'autre à armure noircie : et jamais la différence de ces deux instruments n'a dépassé 1°,8, quels que fussent la pureté du ciel et le calme de l'atmosphère.

Il y a cependant des cas où un corps librement suspendu peut s'abaisser de 4 et 5 degrés au-dessous de la température de l'air environnant. En effet, la température d'un thermomètre enveloppé de laine ou de carton est toujours plus ou moins inférieure à celle d'un thermomètre noirci. Mais cet excès de froid ne résulte nullement d'une supériorité du pouvoir émissif de la laine ou du coton sur le noir de fumée; et, pour s'en convaincre, il suffit de comparer les effets des différents thermomètres garnis de touffes de coton ou de laine plus ou moins compactes, et de tissus plus ou moins fins et velus des mêmes substances incolores.

On trouvera réunies dans le tableau suivant les données expérimentales indispensables pour établir ces comparaisons :

ENVELOPPE DU THERMOMÈTRE.	ABAISSEMENT sous la température de l'air ambiant.		
	1re série.	2e série.	3e série.
Coton cardé et libre: 6 centimètres de diamètre, y compris le réservoir thermométrique	3°,8	4°,5	4°,7
La même quantité de coton réduite à 2 centimètres avec six tours de fil de coton...	2,9	3,4	3,7
Toile de coton vulgairem. appelée *futaine*.	2,5	3,2	2,9
Toile fine de coton double	1,9	2,2	2,4
Laine cardée et libre: 6 centimètres de diamètre, y compris le bulbe thermométrique	3,1	3,6	3,8
La même quantité de laine réduite à 2 centimètres avec six tours de laine filée...	2,5	3,0	3,2
Grosse flanelle	2,0	2,3	2,5
Flanelle plus fine	1,8	2,1	2,3

Ainsi, entre les limites de ces observations, le froid devient d'autant plus intense, que le coton et la laine qui entourent le thermomètre deviennent moins serrés et plus volumineux. Or, si l'action augmente à mesure que la matière est moins dense, la cause de l'*excès du froid* observé ne réside pas évidemment dans le pouvoir émissif ou rayonnant de cette matière. D'où provient donc la supériorité frigorifique de la laine et du coton comparativement au noir de fumée? La solution du problème deviendra bien simple lorsque nous examinerons les différentes circonstances qui concourent à la formation de la rosée dans les prairies.

Et en commençant dès à présent à nous occuper de cet intéressant phénomène, rappelons d'abord que l'herbe, les terres et les sciures de bois introduites dans nos vases ouverts se refroidissent à peu près autant que le noir de fumée en poudre; et qu'un thermomètre libre, peint avec

cette dernière substance, ne descend pas plus de $1^{\circ},8$ au-dessous de la température de l'air.

Mais si l'on veut s'assurer directement que le rayonnement nocturne abaisse la température des végétaux qui recouvrent le sol, il n'y a qu'à mettre, pendant les nuits calmes et sereines, l'un de nos thermomètres soutenu par son trépied métallique en contact avec la surface inférieure de l'herbe ou des feuilles d'une plante quelconque; car, si l'on observe l'indication de cet instrument, on la trouvera constamment inférieure à celle d'un thermomètre armé en métal, et librement suspendu à ses côtés dans la même couche horizontale de l'atmosphère. Mais la différence des deux thermomètres ne dépassera jamais 2 degrés, quels que soient la vigueur et l'isolement de la plante. Et il ne faudrait point attribuer la faiblesse de l'action manifestée à la petite masse de la feuille par rapport à la masse de l'appareil; car on peut employer des thermomètres d'un très-petit volume, de formes cylindriques ou sphériques plus ou moins minces et aplatis, sans que la température indiquée définitivement varie d'une manière sensible, quoique l'équilibre calorifique s'établisse d'autant plus promptement, comme il était facile de le prévoir, que le réservoir thermométrique est plus petit. Or ce fait, tout en mettant hors de doute la vérité du principe de Wells sur le rayonnement nocturne des corps, conduit nécessairement à considérer la théorie de la rosée sous un aspect différent de celui qui a été admis par les auteurs de physique.

Pour ne pas trop errer dans le champ des allusions générales, prenons un exemple particulier tiré d'un des meilleurs ouvrages modernes. Dans la dernière édition du *Traité de Physique* de M. Pouillet, on lit les phrases suivantes :
« Pour la rosée, il suffit de remarquer que la température
» de l'air étant, par exemple, de 15 degrés à une certaine
» époque de la nuit, il y aura des corps à 14 degrés, d'autres
» à 13 degrés, et les plus rayonnants seront même à 7 à 6

» ou à 5 degrés, s'ils se trouvent convenablement placés.
» Alors, si l'air est très-humide, c'est-à-dire si le point de
» rosée est voisin de 15 degrés, presque tous les corps au-
» ront de la rosée, les plus chauds en petite quantité, et
» les plus froids en grande proportion. Si l'air est moins
» humide, si le point de rosée est, je suppose, à 10 degrés,
» les corps qui sont à plus de 10 degrés resteront secs, ceux
» qui sont à moins de 10 degrés seront plus ou moins cou-
» verts de rosée. Enfin, si l'air est excessivement sec, si le
» point de rosée est inférieur à 5 degrés, tous les corps
» resteront secs, aussi bien les plus froids que les plus
» chauds. »

Après les expériences et les considérations précédentes, il ne me semble plus permis de dire que les plantes et les corps ordinairement mouillés par la rosée se refroidissent de 8 et 10 degrés sous la température de l'air. Les observations de Wells, de Wilson, de Pouillet sont exactes, et certains corps placés près de la surface de la terre peuvent bien descendre de 8 ou 10 degrés au-dessous d'un thermomètre élevé de 4 ou 5 pieds; mais on ne saurait déduire de ces observations que les différences obtenues indiquent l'abaissement de température du corps rayonnant au-dessous du milieu où il est plongé. Car le froid nocturne des feuilles végétales ne dépasse point, ainsi que nous venons de le dire, les deux degrés du thermomètre centigrade, et se trouve ainsi de quatre à cinq fois inférieur au refroidissement admis dans les ouvrages de physique et de météorologie.

Cette grande réduction dans la différence de température entre l'air et les corps rayonnants n'entraîne nullement la conséquence que le principe de la condensation de la vapeur atmosphérique en vertu du simple rayonnement nocturne soit erroné; et, pour le prouver, il suffit de l'observation suivante de Saussure, que j'ai eu l'occasion de vérifier maintes fois dans mes nombreuses recherches. Quand la rosée commence à paraître, l'hygromètre à cheveu, in-

troduit dans la couche d'air qui repose sur le sol, marque de 90 à 98 degrés. Ainsi, l'espace environnant se trouve très-près de l'état de saturation; par conséquent, il n'est pas nécessaire que les plantes et les corps de toute espèce situés près de la surface terrestre se refroidissent notablement pour précipiter la vapeur aqueuse; mais le froid de 1 à 2 degrés acquis par les plantes sous l'action du ciel serein, tout faible qu'il est comparativement aux 8 et 10 degrés admis jusqu'à présent, suffira pour condenser sur les feuilles une partie de la vapeur élastique et invisible répandue dans l'air ambiant.

Il faut ajouter que l'hypothèse du refroidissement de 1 à 10 degrés, selon la position des corps, conduit directement à la conséquence admise par M. Pouillet lui-même, à savoir, que dans beaucoup de cas où l'humidité atmosphérique est peu considérable, certaines plantes devraient se couvrir de rosée, et d'autres conserver leur état habituel de sécheresse; et ceux qui ont eu l'occasion de parcourir les campagnes lorsque le soleil est au-dessous de l'horizon, auront sans doute remarqué que la rosée manque absolument, ou qu'elle se trouve répandue dans une proportion sensiblement égale, sur toutes les plantes basses, quelle que soit la disposition de leurs feuilles relativement au ciel. Or le phénomène du manque absolu, ou de la diffusion générale du météore dans une série de surfaces disposées sous toutes sortes d'inclinaisons, indique clairement que l'hypothèse d'une humidité extrême de l'air est la seule qui ait lieu en nature, lorsqu'il y a formation de rosée. Et la cause de ce fait, qui résulte si clairement de la présence de la rosée sur toutes les plantes basses, ainsi que des observations hygrométriques, est liée, si je ne me trompe, à un autre fait, connu depuis longtemps des physiciens, mais qui est resté jusqu'à présent isolé dans la science, malgré son importance extrême dans les phénomènes du refroidissement nocturne.

Wilson a montré le premier que l'effet du rayonnement

des corps vers le ciel est sensiblement le même sous toutes les températures; en sorte que, dans les nuits également tranquilles et sereines, la même substance se refroidit toujours de la même quantité, quelle que soit d'ailleurs la température qui règne dans l'atmosphère.

La neige, par exemple, se refroidirait, selon les expériences de Parry et de Scoresby, de 9 degrés environ, lorsque la température de l'air descend à — 1 degré, ou à — 2 degrés, ou à — 21 degrés, ou à — 22 degrés; en sorte que la boule d'un thermomètre, introduite dans la première couche du manteau de neige qui recouvre le sol des régions septentrionales pendant la plus grande partie de l'année, marquerait — 10 degrés, ou — 11 degrés dans le premier cas, et — 30 degrés, ou — 31 degrés dans le second. Je ne me suis point trouvé jusqu'à ce jour dans les conditions favorables pour vérifier les observations des deux célèbres navigateurs, mais j'ai pu me convaincre de la vérité du principe de Wilson, en expérimentant avec des thermomètres entourés de substances rayonnantes, ainsi que l'a fait M. Pouillet. Néanmoins, comme les moyennes obtenues par moi ne proviennent pas d'un intervalle de température aussi étendu que celui embrassé par les belles expériences de M. Pouillet, je vais rapporter la série de ses observations, qui nous servira de point de départ pour concevoir nettement comment il arrive que la couche d'air située près de la surface terrestre descende toujours près du point de la plus grande humidité, avant que la rosée commence à paraître.

Ces observations, insérées à la page 610 du tome II de son *Traité de Physique* (4e édition), se rapportent au froid produit par le rayonnement du duvet de cygne, convenablement isolé à l'aide d'un appareil que l'auteur désigne par le non d'*actinomètre*. En laissant de côté tout ce qui serait superflu à l'objet qui nous occupe maintenant, nous aurons les deux tableaux réduits, placés ci-après l'un à côté de l'autre :

Tableau de refroidissement nocturne sous différentes températures de l'air.

JOURS des observations.	HEURES.	TEMPÉRATURE de l'air.	TEMPÉRATURE de l'actinomètre.	DIFFÉRENCES.	JOURS des observations.	HEURES.	TEMPÉRATURE de l'air.	TEMPÉRATURE de l'actinomètre.	DIFFÉRENCES.
	h m	°	°	°		h m	°	°	°
11 avril.....	5.30 antim.	5,0	3,0	8,0	5 mai.......	5.00 pom.	25,5	19,9	5,6
11..........	6.00 antim.	5,5	2,3	7,8	5..........	6.00 pom.	25,1	17,5	7,6
14..........	7.00 pom.	8,5	0,9	7,7	5..........	7.00 pom.	23,1	15,0	8,1
14..........	8.00 pom.	7,0	0,5	7,5	5..........	8.00 pom.	22,9	13,9	9,0
14..........	9.00 pom.	5,8	1,6	7,4	5..........	9.00 pom.	22,5	12,5	9,0
14..........	10.00 pom	5,0	2,4	7,4	5..........	10.00 pom.	17,5	10,0	7,5
15..........	4.30 antim.	1,0	6,0	7,0	6..........	4 00 antim	12,1	5,0	7,1
15..........	5.00 antim.	1,0	6,0	7,0	6..........	4 30 antim.	12,1	5,0	7,1
15..........	6.00 antim.	1,6	5,2	6,8	6..........	5 00 antim.	12,0	6,0	6,0
20..........	8.00 pom.	5,6	0,8	6,4	23 juin	7.00 pom.	20,0	12,0	8,0
20..........	9.00 pom.	4,5	2,0	6,5	23..........	8.00 pom.	17,8	10,5	7,3
20..........	10.00 pom.	3,6	3,0	6,6	23..........	9 00 pom.	17,6	10,7	6,9
21..........	4.30 antim.	0,0	7,0	7,0	23..........	10.00 pom	13,3	9,2	7,1
21..........	5.00 antim.	0,0	7,0	7,0	24..........	4.00 antim.	11,3	5,3	6,0
21..........	5 30 antim.	0,1	6,5	6,6	24..........	4.30 antim.	11,5	5,6	5,9
		54,2	52,5	106,7			266,3	158,1	108,2
Moyennes.........		3,6	3,5	7,11	Moyennes.........		17,75	10,54	7,21

Les données contenues dans ces deux tableaux prouvent que le duvet de cygne se refroidit de 7 degrés environ, terme moyen, sous l'action nocturne du ciel serein, soit que la température de l'air arrive tout près de zéro, soit qu'elle s'élève de 20 et quelques degrés.

Il est presque inutile d'ajouter que les observations de M. Pouillet, et les déterminations de Parry et de Scoresby sur le refroidissement nocturne de la neige, ont été obtenues par la méthode que nous croyons inexacte, à cause des circonstances inégales où se trouvent les thermomètres destinés à mesurer les températures de l'air et des corps rayonnants. Convenablement mesurés, les refroidissements de la neige et du duvet de cygne seraient certainement moindres; mais peu importe ici la valeur absolue, puisque nous ne considérons que la constance de l'effet sous les variations de température atmosphérique.

Les résultats que nous venons de rapporter prouvent donc la vérité de la proposition ci-dessus énoncée : à savoir, qu'*un corps exposé pendant la nuit à l'action d'un ciel également pur et serein se refroidit toujours de la même quantité, quelle que soit la température de l'air*. Ce fait seul, bien établi par l'expérience, nous conduira à une explication claire et complète de tous les phénomènes qui précèdent et accompagnent la formation de la rosée.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION CHIMIQUE DE L'ASPARAGINE ET DE L'ACIDE ASPARTIQUE;

Par M. R. PIRIA,
Professeur à l'Université de Pise.

Extrait du journal *Il Cimento* (janvier 1846).

L'asparagine, découverte en 1815, par Vauquelin et Robiquet, dans l'asperge, a été depuis trouvée, par d'autres chi-

mistes, dans les racines de guimauve, de réglisse, de grande consoude, dans les pommes de terre, dans la betterave, et, en dernier lieu, dans les vesces végétant dans l'obscurité.

Pour reconnaître l'identité de la substance cristallisée contenue dans les vesces avec l'asparagine, j'ai fait germer environ 10 kilogrammes de vesces dans une chambre obscure dont les carreaux étaient couverts d'une couche de sable et de terre végétale.

Lorsque les plantes eurent atteint la hauteur de $0^m,60$ environ, je les coupai, et j'en fis exprimer le suc, que je soumis à l'évaporation dans une bassine en cuivre. Dès que la température fut voisine de l'ébullition du liquide, il se forma un dépôt abondant d'albumine coagulée.

La liqueur filtrée fut évaporée jusqu'à consistance presque sirupeuse, puis abandonnée à elle-même. Au bout de vingt-quatre heures de repos, il s'y déposa une cristallisation abondante, possédant l'aspect et les propriétés de l'asparagine.

Pour purifier ces cristaux, je les lavai avec un peu d'eau froide, puis je les fis dissoudre dans l'eau bouillante, et j'obtins par le refroidissement une nouvelle cristallisation. Les cristaux ainsi obtenus étaient plus blancs et plus volumineux que les premiers, mais ne possédaient cependant pas une pureté assez complète pour l'analyse. La matière fut donc soumise à une troisième cristallisation, après avoir traité la dissolution par le charbon animal.

Les cristaux ainsi obtenus étaient d'une beauté remarquable, et je ne saurais en donner une idée plus exacte qu'en les comparant à une cristallisation de sucre candi. Considérés en masse, ils présentaient seulement une nuance azurée très-pâle. Je reconnus plus tard que cette coloration tout à fait accidentelle était due à une trace de cuivre provenant de la bassine qui avait servi à concentrer la liqueur. L'asparagine, comme on le verra plus bas, a en effet la plus

grande tendance à se combiner avec l'oxyde de cuivre pour former un composé de couleur azurée.

Lorsque cette circonstance se présente, il suffit, pour faire disparaître toute coloration, de redissoudre les cristaux dans l'eau bouillante, et de faire passer dans la dissolution un peu d'hydrogène sulfuré, puis de filtrer, pour séparer le sulfure de cuivre précipité. La liqueur refroidie abandonne des cristaux volumineux et transparents d'asparagine, lesquels sont complétement incolores.

Les 10 kilogrammes de vesces employés m'ont fourni environ 150 grammes d'asparagine très-pure. On voit que les vesces conviennent plus que toute autre plante à la préparation de l'asparagine. Soumis à l'analyse, les cristaux ont fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},433$ d'asparagine ont donné 0,2675 d'eau et 0,505 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2525$ d'asparagine ont donné $40^{cc},5$ d'azote humide à 16 degrés et $0^{m},7615$.

D'où :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone......	31,80	32,00
Hydrogène....	6,85	6,67
Azote........	18,84	18,67
Oxygène......	42,51	42,66
	100,00	100,00

La production de l'asparagine dans cette nouvelle circonstance m'avait d'abord fait présumer que l'absence de lumière était nécessaire pour que l'asparagine pût prendre naissance. Je fus curieux d'examiner si, dans la végétation des plantes dans l'obscurité, il se produisait des réactions chimiques différentes de celles qui ont lieu chez les végétaux verts et soumis à l'influence de la lumière.

Dans l'espoir d'éclairer une question de cette importance pour la physiologie végétale, je fis germer des vesces dans

une couche de terre végétale, et dans un lieu bien éclairé par la lumière directe. Les plantes vertes obtenues furent traitées comme les autres; mais, contrairement à mes prévisions, j'obtins, dans ce cas encore, de l'asparagine, et en quantité aussi grande qu'auparavant. Ainsi, l'asparagine prend naissance, pendant la végétation des vesces, soit à la lumière, soit dans l'obscurité. Les rayons solaires ne jouent donc aucun rôle dans la production de cette substance.

Cela posé, il restait encore à reconnaître si l'asparagine préexistait dans les graines, ou si les vesces en contiennent à toutes les époques de leur développement.

Dans ce but, je traitai une certaine quantité de graines, par le procédé accoutumé; mais je ne parvins pas à en extraire la moindre trace d'asparagine.

Je répétai la même expérience sur les vesces, au commencement de la floraison et pendant la fructification. Dans le premier cas, je n'obtins qu'une trace inappréciable d'asparagine; mais, dans le second cas, je n'obtins que des résultats tout à fait négatifs.

De cette première série d'expériences, on peut donc conclure que les graines de vesces ne contiennent pas d'asparagine; mais que, pendant la germination, soit à la lumière solaire, soit dans l'obscurité, ce produit se développe en abondance, pour disparaître ensuite à l'époque de la floraison et de la fructification.

Ayant plusieurs fois préparé de l'asparagine au moyen du suc des vesces, et souvent sur une grande échelle, de façon à obtenir jusqu'à 500 grammes d'asparagine pure dans une seule opération, j'ai eu la facilité de constater que le suc récent accusait toujours une réaction acide, qui devenait de plus en plus prononcée à mesure que la liqueur se concentrait. Je cherchai d'abord, sans succès, à expliquer la cause de cette acidité, en la rapportant à une matière étrangère; mais je ne parvins pas à extraire de principe

acide particulier. L'idée ne me vint pas tout d'abord d'attribuer l'acidité de la liqueur à l'asparagine elle-même. En effet, Vauquelin et Robiquet, Caventou, Bacon, Wittstock, Henry et Plisson, Boutron et Pelouze, Liebig, Marchand, Rossignon, enfin tous les chimistes qui, jusqu'à ce jour, s'étaient occupés de l'examen de cette substance, l'avaient considérée, les uns comme un alcaloïde, les autres comme une matière neutre; personne n'y avait vu un acide.

Malgré l'autorité des chimistes précités, je crois pouvoir avancer que l'asparagine est réellement un acide assez fort pour rougir le tournesol et pour déplacer l'acide acétique de sa combinaison avec l'oxyde de cuivre. Étonné qu'une observation aussi simple eût échappé à mes devanciers, j'ai voulu acquérir la plus grande certitude en variant mes expériences, et excluant toutes les conditions qui auraient pu m'induire en erreur; mais j'obtins constamment les mêmes résultats.

J'ai déjà fait observer que l'asparagine se combine facilement avec l'oxyde de cuivre; en effet, lorsqu'on chauffe ces deux corps en présence d'une certaine quantité d'eau, la liqueur prend une teinte azurée et laisse déposer une poudre cristalline de même couleur. Cette combinaison se forme plus facilement et en abondance lorsqu'on verse une dissolution d'asparagine saturée à chaud dans une dissolution également chaude et concentrée d'acétate de cuivre. Dans le cas où il ne se manifesterait pas de réaction immédiate après le mélange, il faudrait alors chauffer le liquide. La dissolution se trouble dès lors immédiatement, et fournit un précipité d'une belle couleur bleue d'outremer, qui continue à se déposer pendant toute la durée du refroidissement.

Ce composé est presque entièrement insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, très-soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. Maintenu longtemps à la température de 120 degrés dans un courant d'air sec, il ne

perd pas d'eau; chauffé plus fortement, il se décompose en dégageant des torrents de gaz ammoniac. Son analyse élémentaire conduit à la formule

$$C^8H^7Az^2O^5, CuO.$$

On voit donc par là que l'asparagine, desséchée à 100 degrés, $C^8H^8Az^2O^6$, et considérée comme anhydre, contient encore 1 équivalent d'eau susceptible d'être remplacé par 1 équivalent d'oxyde de cuivre.

L'analyse de cette combinaison a fourni les résultats suivants :

I. 0gr,4025 d'asparaginate de cuivre ont donné 0,160 d'eau et 0,4325 d'acide carbonique.

II. 0gr,3225 de même matière ont donné 0,131 d'eau et 0,348 d'acide carbonique.

III. 0gr,302 de même matière ont donné 0,1185 d'eau et 0,325 d'acide carbonique; 0,202 ont donné 29 centimètres cubes d'azote humide à 10 degrés et à 0m,760.

I. 1gr,199 brûlés à l'air libre dans une capsule de platine ont laissé pour résidu 0,2925 d'oxyde de cuivre.

II. 0gr,5805 traités de même ont laissé 0,1415 d'oxyde de cuivre.

D'où l'on tire :

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	
Carbone........	29,30	29,43	29,35	29,50
Hydrogène.....	4,41	4,51	4,36	4,30
Azote..........	17,25	17,25	17,25	17,21
Oxygène.......	24,64	24,43	24,65	24,58
Oxyde de cuivre.	24,40	24,38	24,39 (1)	24,41

Pour reconnaître si l'asparagine, en se combinant avec l'oxyde de cuivre, ne changeait pas de nature, j'ai décom-

(1) Moyenne des deux déterminations.

posé une certaine quantité de la combinaison cuivreuse par un courant d'acide sulfhydrique. Le liquide surnageant le précipité de sulfure de cuivre avait une réaction acide prononcée; concentrée par l'évaporation au bain-marie, la liqueur me fournit de l'asparagine en beaux cristaux blancs et réfléchissants. Les caractères extérieurs étaient de nature à éloigner le doute; néanmoins, pour plus de certitude, j'en fis l'analyse élémentaire, qui me donna les résultats suivants :

I. $0^{gr},294$ de matière ont donné 0,180 d'eau et 0,346 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2435$ de matière ont donné 38 centimètres cubes de gaz azote humide à 10 degrés et 761.

D'où :

Carbone.......	32,09
Hydrogène......	6,79
Azote..........	18,80
Oxygène........	42,32

Or ces nombres expriment la composition de l'asparagine cristallisée.

On voit donc que l'asparagine, en se combinant avec l'oxyde de cuivre, fournit un composé salin dont on peut retirer, au moyen de l'acide sulfhydrique, de l'asparagine douée de tous ses caractères habituels. Si l'on admet que le cuivre se trouve à l'état d'oxyde dans la combinaison, il s'ensuit que l'asparagine sèche contient 1 équivalent d'hydrogène et 1 équivalent d'oxygène de plus que l'asparagine combinée. La formule de l'asparagine desséchée à 100 degrés est donc

$$C^8H^7Az^2O^5, HO,$$

et celle du sel de cuivre,

$$C^8H^7Az^2O^5, CuO.$$

Transformations de l'asparagine.

Action des ferments. — Après avoir ainsi établi la formule de l'asparagine, je vais maintenant rendre compte des diverses expériences auxquelles j'ai soumis cette matière, et de la production de plusieurs substances dérivées. Une dissolution d'asparagine, abandonnée à elle-même, ne subit aucune espèce d'altération, si la substance est pure; mais si, au contraire, les cristaux sont encore colorés, il ne tarde pas à s'établir, dans leur dissolution aqueuse, une sorte de fermentation qui donne lieu aux phénomènes suivants.

Le liquide perd sa réaction acide et devient faiblement alcalin. A cet état, il exhale l'odeur repoussante des matières animales en fermentation putride; la surface se recouvre d'une pellicule blanche, mucilagineuse, qui, au microscope, présente une multitude d'infusoires. Au bout d'un certain temps, l'asparagine a complétement disparu, et l'on trouve à sa place du succinate d'ammoniaque, ou du moins une substance qui, traitée par les acides, se défait en acide succinique et en ammoniaque. En effet, si l'on verse un excès d'acide chlorhydrique dans la liqueur fermentée, et qu'on évapore au bain-marie, il reste alors une masse saline qui, traitée par l'éther, se sépare en deux parties, l'une soluble, l'autre insoluble dans ce véhicule. Cette dernière substance n'est autre que du sel ammoniac. La dissolution éthérée, évaporée convenablement, abandonne un corps acide et coloré en brun. Cette dernière matière dissoute dans l'eau, saturée par l'ammoniaque, et décomposée par l'acétate de plomb, donne un précipité cristallin dont on peut extraire, par l'acide sulfhydrique, une substance blanche et cristallisée, possédant tous les caractères de l'acide succinique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},382$ de matière ont donné $0,182$ d'eau et $0,564$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},189$ de matière ont donné 0,088 d'eau et 0,280 d'acide carbonique.

D'où :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Carbone	40,27	40,40	40,68
Hydrogène	5,28	5,16	5,08
Oxygène	54,45	54,44	54,24

Donc l'asparagine impure, dissoute dans l'eau et abandonnée à elle-même pendant quelque temps, se convertit tout entière en succinate d'ammoniaque. Pour se rendre compte de cette transformation, il suffit de comparer les formules des deux substances.

Si de $C^8 H^{12} Az^2 O^8$, succinate d'ammoniaque,
on retranche $C^8 H^8 Az^2 O^6$, asparagine,
il reste $H^4 O^2 = 2HO + H^2$.

On voit donc que, pour se transformer en succinate d'ammoniaque, l'asparagine s'assimile 2 équivalents d'eau et 2 équivalents d'hydrogène, produits sous l'influence réductive de la putréfaction qui s'établit au sein du liquide.

Cette métamorphose offre une particularité importante, et qui n'a pas encore été observée dans les autres transformations des matières organiques. Le succinate d'ammoniaque qui résulte de la réduction de l'asparagine ne repasse plus à l'état d'asparagine, sous l'influence des agents oxydants : ainsi l'acide nitrique le plus concentré et l'acide chromique ne lui font éprouver aucune altération.

Quant à l'origine des substances azotées qui, par leur putréfaction, convertissent l'asparagine en succinate d'ammoniaque, je pensai qu'elles se trouvaient dans les vesces même. Pour m'en convaincre, je fis les expériences suivantes.

A une solution moyennement concentrée d'asparagine très-pure, j'ajoutai une certaine quantité du suc brut extrait des vesces étiolées, et j'abandonnai le tout à la température

de l'air ambiant. Au bout de quelques jours, les mêmes phénomènes que j'avais déjà observés sur l'asparagine impure se reproduisirent.

En examinant la liqueur au bout de deux semaines environ, j'ai pu en retirer une quantité assez notable d'acide succinique cristallisé et parfaitement blanc.

Action des acides et des alcalis.

Tous les chimistes qui ont étudié l'asparagine ont observé la grande tendance qu'elle possède à se décomposer sous l'influence des acides et des alcalis, en fournissant de l'ammoniaque et de l'acide aspartique. M. Liebig rapporte (1) (j'ignore si c'est d'après ses propres observations) que l'acide aspartique lui-même, soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré, ou fondu avec de la potasse caustique, se transforme en ammoniaque et en un nouvel acide très-soluble dans l'eau et non étudié encore. Pour reconnaître la nature du nouvel acide indiqué par M. Liebig, j'ai répété avec tout le soin possible les expériences indiquées; mais les résultats que j'obtins m'amenèrent à une conclusion tout à fait différente de celle du chimiste de Giessen. En effet, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique n'altèrent pas sensiblement l'acide aspartique, et l'acide nitrique lui-même n'exerce pas d'action, lorsqu'il est exempt de vapeurs nitreuses. L'asparagine, au contraire, est décomposée par divers acides, à la température de l'ébullition, en ammoniaque qui se combine avec l'acide employé, et en acide aspartique qui demeure à l'état de liberté. Les expériences que je vais rapporter le prouveront d'une manière décisive.

Ayant soumis à l'ébullition de l'asparagine cristallisée et pure, avec de l'acide chlorhydrique concentré, pendant une heure environ, j'obtins une dissolution qui, par le refroidissement, ne fournit pas de cristaux.

(1) LIEBIG, *Traité de Chimie organique*; Paris, 1842, tome II, page 547.

En évaporant le liquide au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis abandonnant ce résidu sous une cloche, il se déposa, par le refroidissement, des lamelles cristallines très-solubles dans l'eau, et qui, exposées à l'air, se dissolvaient dans le liquide acide, en attirant l'humidité atmosphérique. A ce caractère, je crus reconnaître l'acide indiqué par M. Liebig, mais je ne tardai pas à être désabusé; car, après avoir versé de l'eau sur le produit cristallisé, et neutralisé l'acide libre par quelques fragments de marbre, j'obtins bientôt un dépôt d'acide aspartique. Il me fut facile de constater dans le liquide la présence du sel ammoniac.

En traitant de la même manière l'acide aspartique, j'obtins, comme dans le cas précédent, un liquide qui, évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, fournissait des lamelles cristallines déliquescentes : en neutralisant incomplétement, soit par un peu de marbre, soit par l'ammoniaque, il se déposait également de l'acide aspartique cristallisé; mais, en examinant la dissolution, je n'y trouvai point de sel ammoniac.

Il suit de là que l'acide chlorhydrique concentré décompose l'asparagine à chaud et la transforme en ammoniaque, qui reste unie à l'acide chlorhydrique pour faire du sel ammoniac, et en acide aspartique, qui n'est plus altéré par une action ultérieure de l'acide. D'autre part, l'acide aspartique, étant très-soluble dans l'acide chlorhydrique, ne cristallise qu'avec une difficulté extrême; c'est pourquoi le mélange présente l'aspect d'un acide très-soluble, et, pour cela, différent de celui qu'offre l'acide aspartique à peine soluble dans l'eau, à la température ordinaire.

D'ailleurs, l'acide aspartique retient l'acide chlorhydrique avec tant de ténacité, que, même après avoir évaporé le liquide à sec, et maintenu le résidu à la température de 100 degrés, celui-ci retient toujours de l'acide chlorhydrique, et offre l'aspect d'un acide déliquescent et incristallisable, dont la dissolution aqueuse précipite abondamment

le nitrate d'argent. Il résulte clairement de là que la substance acide en laquelle l'asparagine se transformerait, suivant M. Liebig, lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique, n'est autre qu'une dissolution concentrée d'acide aspartique dans l'acide chlorhydrique employé.

En répétant les mêmes expériences avec de l'acide nitrique de force moyenne, j'ai obtenu les mêmes résultats qu'avec l'acide chlorhydrique. L'asparagine a fourni de l'acide aspartique et du nitrate d'ammoniaque. L'acide aspartique lui-même a donné lieu à une dissolution semblable en tout à celle fournie par l'acide chlorhydrique lui-même.

Dans cette réaction, si l'acide nitrique est pur, il ne se dégage pas trace de vapeurs nitreuses ni autres gaz; mais si l'acide nitrique contient des vapeurs nitreuses, ou bien de l'acide chlorhydrique, dont le mélange avec l'acide nitrique peut donner naissance à ces mêmes vapeurs nitreuses, alors il se produit une réaction différente, sur laquelle je reviendrai tout à l'heure.

En neutralisant avec précaution le produit du traitement de l'asparagine par l'acide nitrique, j'obtins une quantité très-grande d'acide aspartique.

L'analyse élémentaire m'a conduit à la formule

$$C^8 H^7 Az O^8,$$

déjà établie par d'autres chimistes.

Voici, en effet, les nombres des analyses :

I. $0^{gr},4925$ de matière ont donné 0,243 d'eau et 0,650 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},322$ de matière ont donné $29^{cc},25$ d'azote humide à $8^o,5$ et $0^m,746$.

D'où :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone......	35,99	36,09
Hydrogène....	5,47	5,26
Azote.........	10,78	10,53
Oxygène......	47,76	48,12

Après m'être assuré qu'en traitant l'asparagine par l'acide nitrique, on n'obtient pas d'autre produit que de l'acide aspartique et du nitrate d'ammoniaque, je songeai que, pour extraire la totalité de l'acide aspartique formé, il convenait de neutraliser la liqueur acide par l'ammoniaque, puis de précipiter par l'acétate de plomb pour décomposer enfin l'aspartate de plomb par l'acide sulfhydrique. C'est ce que je fis; mais lorsque je versai le nitrate de plomb dans la liqueur d'attaque de l'asparagine, je remarquai avec surprise que le précipité obtenu d'abord se redissolvait ensuite, surtout par une légère élévation de température. Après quelques instants de repos, il se déposait en abondance un sel de plomb en aiguilles cristallisées.

Le nouveau produit cristallisé en prismes aciculaires blancs et éclatants ressemblait au formiate de plomb; il était très-peu soluble dans l'eau froide, et se décomposait dans l'eau bouillante. Traité par l'acide sulfurique concentré, il dégageait des vapeurs d'acide nitrique; par la chaleur, il se décomposait, avec une légère déflagration.

Chauffé à 150 degrés seulement, dans un courant d'air sec, la matière n'a rien perdu de son poids.

L'analyse a donné :

I. $0^{gr},8125$ de matière ont donné 0,120 d'eau et 0,3555 d'acide carbonique.

II. $1^{gr},0635$ de matière ont donné 0,156 d'eau et 0,468 d'acide carbonique.

I. $0^{gr},7465$ de matière ont donné 47 centimètres cubes d'azote humide à 11 degrés et $0^{m},7433$.

II. $0^{gr},555$ de matière ont donné $33^{cc},5$ d'azote humide à 6 degrés et $0^{m},7416$.

I. $1^{gr},1595$ de matière ont donné 0,8745 de sulfate de plomb.

II. $0^{gr},662$ de matière ont donné 0,499 de sulfate de plomb.

D'où :

	I.	II.
Carbone	11,96	12,00
Hydrogène	1,63	1,62
Azote...........	7,36	7,21
Oxygène........	23,57	23,72
Oxyde de plomb..	55,48	55,45

Cette composition conduit évidemment à la formule brute

$$2\,PbO + C^8 H^6 Az^2 O^{12},$$

qui donnerait :

Carbone	11,97
Hydrogène..........	1,49
Azote	6,98
Oxygène............	23,94
Oxyde de plomb......	55,62

La formule précédente peut se transformer en

$$(PbO,\ HO + C^8 H^5 Az O^6) + PbO,\ Az O^5,$$

qui représente un sel double contenant de l'azotate de plomb et de l'aspartate de plomb.

Je dois néanmoins déclarer qu'ayant, depuis, tenté plusieurs fois de préparer le même composé par la méthode décrite ci-dessus, je n'ai pas réussi à le reproduire. L'action décomposante que l'eau exerce sur ce sel paraît indiquer que sa formation doit être subordonnée au degré de concentration de la liqueur, et probablement encore à la proportion relative des sels employés pour le produire.

J'ai déjà fait observer que l'acide nitrique contenant de l'acide hyponitrique donne naissance à d'autres produits que l'acide pur. Dans le premier cas, en effet, on observe le dégagement d'une grande quantité d'un gaz que j'ai reconnu être de l'azote pur sans aucun mélange d'acide carbonique ou d'un autre gaz. Ce dégagement résulte évidemment de la réaction de l'acide hyponitrique sur l'ammoniaque provenant de la décomposition de l'asparagine qui se convertit

en acide aspartique. Mais, comme ce même acide aspartique soumis au même traitement se décompose en dégageant un gaz qui est, comme dans le cas précédent, de l'azote pur, je pensai que l'asparagine et l'acide aspartique pouvaient être deux substances de la même nature, ou, pour mieux dire, contenant un principe commun combiné à des proportions différentes d'ammoniaque. L'expérience, comme on le verra, a pleinement confirmé cette hypothèse.

Pour examiner tous les produits de la réaction précédente, je fis dissoudre 17gr,5 d'asparagine dans 70 grammes d'acide nitrique pur à 25 degrés de Baumé, et je fis passer dans la dissolution un courant de bioxyde d'azote. La réaction commença immédiatement, devint très-vive au bout de quelques instants, et la température s'éleva de quelques degrés. Le traitement fut continué jusqu'à épuisement de la réaction et du dégagement de gaz; le liquide se montra alors fortement coloré en vert par l'acide hyponitrique tenu en dissolution. Pour saturer l'acide nitrique libre, j'ajoutai quelques fragments de marbre à la dissolution, jusqu'à cessation de toute effervescence.

La solution encore très-légèrement acidulée fut décomposée par une dissolution d'acétate de plomb en excès.

Le précipité blanc obtenu, abandonné quelque temps au sein du liquide, devint dense, et, après avoir diminué ainsi considérablement de volume, fournit des cristaux d'aspect nacré.

Ayant traité ces cristaux par l'eau bouillante, je remarquai qu'une petite partie se dissolvait et cristallisait ensuite par le refroidissement, tandis que la plus grande partie demeurait indissoute et incomplétement fondue, fournissant ainsi une sorte de matière visqueuse de couleur jaunâtre.

A ces caractères, je reconnus que le sel de plomb précipité n'était autre que du malate de plomb. En effet, traité par l'acide sulfhydrique pour éliminer le plomb à l'état de

sulfure, le sel précipité m'a donné un liquide acide qui, évaporé au bain-marie, a laissé un résidu présentant les réactions de l'acide malique. Pour plus de sûreté, je fis l'analyse du sel de plomb, et j'obtins les nombres suivants, qui conduisent à la formule connue du malate de plomb,

$$2PbO, C^8H^4O^8 + 6Aq.$$

I. $1^{gr},335$ de matière ont donné 0,2975 d'eau et 0,598 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},8465$ de matière ont donné 0,192 d'eau et 0,378 d'acide carbonique.

D'ailleurs, en brûlant le sel à l'air libre, dans une capsule de porcelaine, j'obtins sur $0^{gr},7035$ de substance, un résidu égal à 0,380, contenant 0,240 de plomb métallique, et le reste à l'état d'oxyde.

D'où :

	I.	II.	Calculé.
Carbone	12,21	12,18	12,21
Hydrogène	2,47	2,52	2,54
Oxygène........	28,66	28,64	28,51
Oxyde de plomb..	56,66	56,66	56,74

Tout ce qui précède autorise donc à conclure que l'acide chlorhydrique concentré et l'acide nitrique lui-même, sous l'influence de la chaleur, se bornent à convertir l'asparagine en acide aspartique, qui reste inaltéré; on voit, en outre, que l'asparagine et l'acide aspartique lui-même se décomposent avec une facilité remarquable, sous l'influence de l'acide hyponitrique, en fournissant du gaz azote et de l'acide malique.

Si l'on compare maintenant la formule de l'acide malique à celle de l'acide aspartique, on voit qu'en ajoutant à ce dernier les éléments de 2 équivalents d'eau, on a exactement la composition du bimalate d'ammoniaque

$$C^8H^9AzO^{10} = C^8H^4O^8, AzH^4O.$$

En effet :

$$\begin{array}{l} C^8 H^7 Az O^8, \text{ acide aspartique cristallisé,} \\ + H^2 \quad O^2 \\ \hline = C^8 H^9 Az O^{10}, \text{ bimalate d'ammoniaque.} \end{array}$$

D'autre part, si l'on ajoute 4 équivalents d'eau aux éléments de l'asparagine, on a la formule du malate neutre d'ammoniaque

$$C^8 H^{12} Az^2 O^{10} = C^8 H^4 O^8, \; 2 Az H^4 O.$$

En effet :

$$\begin{array}{l} C^8 H^8 Az^2 O^6, \text{ asparagine desséchée à 100 degrés,} \\ + H^4 \quad O^4 \\ \hline = C^8 H^{12} Az^2 O^{10}, \text{ malate neutre d'ammoniaque.} \end{array}$$

L'acide aspartique et l'asparagine peuvent donc être considérés comme de l'acide malique, uni à 1 ou 2 équivalents d'ammoniaque, c'est-à-dire comme deux amides de l'acide malique. L'action de l'acide hyponitrique sur ces deux corps s'explique par le phénonème connu, qui se produit par le contact de cet acide avec l'ammoniaque à l'état naissant, et qui fournit de l'eau et de l'azote. Il existe donc entre l'acide malique, l'acide aspartique et l'asparagine, les mêmes relations qu'entre l'acide oxalique, l'acide oxamique et l'oxamide, comme cela résulte plus clairement encore de la comparaison des formules de ces corps.

$$\begin{array}{ll} C^4 Az H^5 O^8, \text{ malate d'amm.,} & C^8 Az H^9 O^{10}, \text{ bimalate d'amm.,} \\ - \quad H^2 O^2 & - H^2 O^2 \\ \hline = C^4 Az H^3 O^6, \text{ acide oxamique,} & C^8 Az H^7 O^8, \text{ acide aspartique.} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} C^4 Az^2 H^8 O^8, \text{ oxalate neut. d'am.,} & C^8 Az^2 H^{12} O^{10}, \text{ malate neutre d'am.;} \\ - \quad H^4 O^4 & - H^4 O^4 \\ \hline = C^4 Az^2 H^4 O^4, \text{ oxamide,} & = C^8 Az^2 H^8 O^6, \text{ asparagine.} \end{array}$$

Pour m'assurer que l'acide hyponitrique fournit une

réaction analogue sur d'autres composés de même nature que l'asparagine, j'ai traité de la même manière l'oxamide, la succinamide, la butyramide; j'ai obtenu, avec toutes ces amides, un dégagement de gaz azote et une formation d'acides oxalique, succinique, butyrique.

On sait que, dans les mêmes circonstances, l'urée se transforme en azote et en acide carbonique.

Il me paraît donc que le mode de décomposition éprouvé par l'asparagine est commun à tous les composés appartenant à la famille des amides, et il est à espérer qu'en soumettant à la même réaction diverses matières azotées, on pourra obtenir des résultats importants.

Un fait digne de remarque, c'est la facilité singulière avec laquelle les amides se décomposent sous l'influence de l'acide hyponitrique.

En effet, un grand nombre de corps appartenant à cette classe de composés exigent souvent une température élevée et soutenue, pour se transformer en sels ammoniacaux, sous l'influence des acides ou des alcalis. Sous l'influence de l'acide hyponitrique, au contraire, les amides éprouvent une décomposition facile; il se dégage de l'azote, même à froid, et il se régénère l'acide du sel ammoniacal.

L'acide aspartique par exemple, au contact de l'acide hyponitrique, se défait en gaz azote et en acide malique avec la plus grande facilité; tandis que, par la fusion avec la potasse caustique, il ne se décompose qu'incomplétement et avec grande difficulté, ou, pour mieux dire, sa transformation en acide et en ammoniaque n'a lieu qu'à une température où l'acide malique lui-même se décompose, en se transformant en acides acétique et oxalique. En effet, lorsque j'ai traité une certaine quantité d'acide aspartique par un excès de potasse, je n'ai pu parvenir à déterminer la conversion en acide malique. Ayant arrêté la réaction au moment où le dégagement d'ammoniaque s'est arrêté, et ayant examiné le résidu, j'y ai trouvé de l'acétate et de l'oxalate de potasse.

Conclusions.

De l'ensemble des faits consignés dans ce Mémoire, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1°. L'asparagine, découverte par Vauquelin et Robiquet dans l'asperge, et depuis dans beaucoup d'autres végétaux, existe également et en plus grande abondance dans les vesces.

2°. L'asparagine ne préexiste pas dans la graine; mais elle se développe, d'après mes expériences, pendant la germination et durant la végétation, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, pour disparaître ensuite à l'époque de la floraison.

3°. L'asparagine, considérée jusqu'à ce jour comme une matière neutre, possède une réaction acide et déplace l'acide acétique de sa combinaison avec l'oxyde de cuivre. La combinaison d'oxyde de cuivre et d'asparagine a pour formule

$$CuO, C^8 H^7 Az^2 O^5,$$

et démontre que l'asparagine, desséchée à 100 degrés, c'est-à-dire à la température où elle ne perd plus rien par la chaleur, contient cependant encore 1 équivalent d'eau éliminable par les bases.

4°. L'asparagine, dissoute dans l'eau et en présence du suc des vesces, éprouve une espèce de fermentation, en vertu de laquelle elle se convertit en succinate d'ammoniaque, en s'appropriant 4 équivalents d'hydrogène et 2 équivalents d'oxygène.

5°. L'asparagine, soumise à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique pur ou de l'acide nitrique exempt d'acide nitreux, se change en ammoniaque, qui demeure unie à l'acide employé, et en acide aspartique. Fondue avec la potasse, elle dégage de l'ammoniaque, puis de l'hydrogène, et se change en acides acétique et oxalique.

6°. Enfin, l'asparagine et l'acide aspartique, traités par

l'acide hyponitrique, se transforment, à la manière des amides, en eau, en azote et en acide malique, qui reste dans la liqueur, résultat qui conduit à envisager ces deux corps comme deux amides de l'acide malique correspondant à l'oxamide et l'acide oxamique, qui sont les amides de l'acide oxalique.

MÉMOIRE SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES CORPS CRISTALLISÉS POUR LA CHALEUR;

PAR M. H. DE SENARMONT.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 15 novembre 1847.)

SECOND MÉMOIRE.

J'ai présenté à l'Académie des Sciences, dans sa séance du 27 décembre dernier, des recherches sur la conductibilité des substances cristallisées pour la chaleur (1). De nombreuses expériences, détaillées dans ce Mémoire, prouvent que, dans les milieux de cette espèce, la conductibilité n'est pas toujours égale en tous sens autour d'un point; de sorte que les surfaces isothermes, au lieu d'être des sphères, comme dans les milieux homogènes, peuvent être des ellipsoïdes de révolution, ou même des ellipsoïdes à trois axes inégaux.

Après avoir établi ce fait fondamental par des essais variés sur différentes matières, j'indiquais, en peu de mots, combien d'expériences intéressantes venaient se rattacher naturellement à ces premiers phénomènes, et de quelle importance serait la détermination des lois suivant les-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 457

quelles ils se trouvent liés avec les différentes formes cristallines.

J'entreprends aujourd'hui de compléter mon premier travail par la solution d'une partie des questions que j'avais posées. Je n'ai pu, il est vrai, étendre mes recherches à tous les cristaux que j'aurais voulu éprouver; mais, comme elles s'appliquent déjà à un assez grand nombre de matières très-diverses, qu'elles sont d'ailleurs très-nettes et parfaitement concordantes, je crois avoir le droit d'en généraliser dès à présent les résultats, et de regarder comme suffisamment démontrées les lois que j'établirai dans ce Mémoire.

Le procédé expérimental est décrit dans mon premier Mémoire, et je n'y ai fait aucun changement essentiel; je me suis borné à substituer souvent une tige pleine au tube métallique traversé par un courant d'air chaud. La conductibilité intérieure de l'argent apporte au cristal enfilé sur la pointe conique une quantité de chaleur suffisante, et cette pointe peut être beaucoup plus fine, condition essentielle pour opérer sur des plaques de très-petites dimensions. Le trou pouvait ainsi se réduire de $0^{mm},75$ à $0^{mm},25$ de diamètre. J'ai d'ailleurs laissé à ces plaques leur forme irrégulière, en ayant toujours soin d'arrêter l'application de la chaleur avant que les courbes dessinées par la cire fondue s'approchassent de leur contour. Les courbes isothermes étaient souvent fort petites, et j'ai mesuré leurs diamètres avec un cathétomètre armé d'une lunette dont le grossissement linéaire était d'environ sept à huit fois. Je me dispenserai de rapporter ces mesures, qui ne présentent aucun intérêt, et j'indiquerai seulement le rapport des diamètres principaux, et leur orientation par rapport à certaines lignes bien définies de la forme cristalline.

Je continuerai d'ailleurs à donner aux courbes et aux surfaces isothermes le nom d'*ellipses* et d'*ellipsoïdes;* mais j'avertis de nouveau que je ne prétends pas prendre

ces noms dans toute la rigueur de leur acception géométrique, le procédé expérimental n'étant pas assez délicat pour fournir une véritable démonstration d'une identité de forme que l'allure générale des phénomènes rend cependant assez probable.

Les phénomènes qui se produisent dans les milieux non homogènes présentent, en général, une indépendance complète suivant trois directions rectangulaires. Si l'on admettait cette hypothèse, la loi des températures dans le sens des axes ne paraîtrait pas différer essentiellement de celle qui convient à une file de molécules isolée infiniment mince ; et comme chaque direction possède un coefficient propre de conductibilité, les trois diamètres principaux isothermes seraient entre eux comme les racines carrées de ces coefficients.

Le but principal de ce Mémoire est de prouver que les différents systèmes cristallins ont des propriétés thermiques comme des propriétés optiques qui leur appartiennent; je classerai, par conséquent, les substances sur lesquelles j'ai opéré, suivant les formes primitives auxquelles elles se rapportent. Quand ces substances sont transparentes, j'ai pu juger de leur pureté par leur transparence même, et par les épreuves bien plus sensibles de la lumière polarisée; quand elles sont opaques, j'ai eu, comme indication, le volume et la régularité des cristaux, l'homogénéité des surfaces mises à nu par la scie ou le polissoir, enfin la constance des résultats obtenus, en faisant varier d'ailleurs, autant que possible, toutes les circonstances de l'opération.

Lorsqu'il s'est agi de démontrer le fait fondamental d'une conductibilité inégale suivant des sens différents, j'ai dû, pour rendre mes expériences inattaquables, négliger les cristaux qui ne réunissaient pas toutes les garanties et tous les caractères d'une régularité absolue dans leur constitution intime; mais, au point de vue actuel, il a fallu

se départir de cette exigence qui aurait resserré le champ des observations, de manière à le rendre impraticable.

Cristaux du système régulier (1).

Spath fluor. — J'ai opéré sur trois lames incolores et transparentes découpées dans le même cristal, la première parallèle à une face du cube, la seconde à une face de l'octaèdre, la troisième à une face du dodécaèdre rhomboïdal. Ces lames étaient épaisses de 2 millimètres, et leur forme irrégulière a varié d'une expérience à l'autre, ainsi que leurs dimensions, parce qu'il s'en est détaché à diverses reprises quelques morceaux. Les essais ont été recommencés plusieurs fois sur chacune d'elles, et les courbes se sont toujours montrées circulaires, ou n'ont présenté que des irrégularités à peine sensibles, qui ne se répétaient jamais d'une manière constante.

Pyrite cubique. — On a tiré de la même manière trois lames d'un même cristal cubique de pyrite. Elles ont $1^{mm},25$ d'épaisseur; elles sont, l'une carrée de 27 millimètres de côté, l'autre triangulaire de 28 millimètres de côté, la troisième rectangulaire de 31 millimètres sur 27 millimètres. Les courbes isothermes sont encore des cercles; mais on ne les observe bien que pendant la fusion de la cire, et par une application brusque de la chaleur. Comme la pyrite paraît avoir un pouvoir conducteur assez grand, et que sa surface, même échauffée, ne cesse pas d'être mouillée par la cire fondue, celle-ci reste étalée et ne se retire pas en bourrelet; ses limites cessent donc d'être apparentes après le refroidissement.

Fer oxydulé. — Trois lames ont été coupées, suivant

(1) Les plaques de natures très-diverses qui m'ont servi pour ces essais ont été taillées et percées par M. Berthaud, opticien, rue de Bretagne, n° 32. Ce travail présentait à peu près tous les genres de difficultés; il a été exécuté par cet artiste distingué avec une habileté et une précision dont je me plais à rendre témoignage.

les mêmes directions, dans un cristal en dodécaèdre rhomboïdal. La première a $1^{mm},75$ d'épaisseur; un de ses bords est rectiligne et parallèle à une face du cube; le reste de son contour est irrégulier; son plus petit diamètre est de 28 millimètres. La seconde a $2^{mm},25$ d'épaisseur; elle est irrégulièrement triangulaire de 20 millimètres de côté. La troisième est un rhombe de 22 millimètres de côté et de 1 millimètre d'épaisseur. Toutes ces lames présentent quelques gerçures. Les courbes isothermes se dessinent assez nettement et sont circulaires.

Cuivre oxydulé. — J'ai opéré sur une seule lame parallèle à une face du dodécaèdre rhomboïdal. Son épaisseur est de $1^{mm},25$; son contour est irrégulièrement hexagonal; le plus petit diamètre est de 12 millimètres environ. Par transparence, la matière est d'un rouge de rubis et assez homogène. Les courbes isothermes sont circulaires, mais se dessinent mal.

Galène. — Face de clivage épaisse de 2 millimètres, rectangulaire de 9 millimètres sur 12 millimètres. Les courbes isothermes sont circulaires et se dessinent très-nettement. La galène décrépite facilement à la chaleur.

Blende. — Face du clivage dodécaèdre, épaisse de $1^{mm},25$, de 12 millimètres de côté. Les courbes isothermes sont circulaires et fort nettes.

Telles sont les substances sur lesquelles j'ai pu opérer; je n'ai pas rencontré de cristaux de grenat assez sains pour se laisser travailler: quant au sel gemme, il décrépite à la première impression de la chaleur. L'alun fond dans son eau de cristallisation.

Les résultats précédents conduisent à cette conclusion, que, dans les cristaux du système régulier, les surfaces isothermes sont des sphères concentriques à la source de chaleur. La conductibilité y est donc égale en tous sens. On pourrait objecter, il est vrai, que le procédé expérimental n'est pas assez délicat pour révéler des différences légères;

mais, d'un autre côté, il est difficile de croire que, par une coïncidence fortuite, ces différences se soient trouvées insensibles, précisément pour toutes les substances éprouvées; et cette supposition improbable ne saurait infirmer un résultat appuyé d'ailleurs sur toutes les analogies.

Cristaux du système prismatique droit à base carrée.

Je n'avais d'abord expérimenté que sur deux matières, l'oxyde d'étain et le rutile. Je n'avais réussi, en effet, à me procurer qu'en trop petits cristaux, l'idocrase, le zircon, le schéelin-calcaire, la pyrite cuivreuse et le protochlorure de mercure. Quelques sels s'obtiennent en cristaux plus volumineux, mais sont impropres à l'expérience, à cause de leur eau de cristallisation.

Oxyde d'étain. — Les plaques dont j'ai fait usage avaient été taillées dans de gros cristaux très-nets à faces miroitantes.

Première plaque normale à l'axe, de $1^{mm},5$ d'épaisseur, en rectangle irrégulier de 18 millimètres sur 13 millimètres; par transparence, elle est zonée de veines d'un brun clair et d'un brun foncé. Les courbes isothermes sont des cercles, mais, comme sur la pyrite, ne se dessinent bien que pendant la fusion de la cire.

Seconde plaque parallèle à l'axe, épaisse de $0^{mm},50$, formant un rectangle de 10 millimètres sur 16 millimètres, régulier sur trois côtés. Cette plaque a été taillée parallèlement à la face dont la notation symbolique est h^1 (*Minéralogie* de M. Dufrénoy, *Pl. CXIII*); elle est assez transparente et d'une nuance blonde uniforme. Les courbes isothermes s'y dessinent d'une manière peu nette après le refroidissement; leur ellipticité est assez prononcée, et leur grand diamètre parallèle à l'axe du prisme (l'oxyde d'étain est un cristal attractif). Le rapport des diamètres serait difficilement mesurable par les raisons qu'on vient d'indiquer.

Rutile. — J'ai opéré sur trois plaques. La première perpendiculaire à l'axe, irrégulièrement ovale, épaisse de $1^{mm},5$, et dont le plus petit diamètre est de 12 millimètres. Les courbes isothermes sont des cercles, mais peu apparents après le refroidissement, parce que la cire s'étale en mouillant la plaque.

La deuxième n'avait pas été taillée exactement; elle forme avec les deux clivages rectangulaires des angles de $18^{\circ}38'$ et de $72^{\circ}12'$, de sorte qu'elle est réellement inclinée à l'axe de $16^{\circ}55'$, et que la section principale fait des angles de $5^{\circ}37'$ et $12^{\circ}11'$, avec les traces de ces clivages marqués sur le plan de la lame par des lignes facilement reconnaissables. Cette plaque est épaisse de $1^{mm},25$; c'est un trapèze irrégulier de 13 millimètres de hauteur sur 20 millimètres de base moyenne. Les courbes isothermes se dessinent assez nettement, peut-être parce que cette plaque se polit mieux que la première; elles sont elliptiques, leur grand axe est parallèle à la section principale (le rutile est un cristal attractif). Une moyenne de deux expériences a donné 1,21 pour le rapport des deux diamètres.

La troisième plaque est exactement parallèle au clivage; son épaisseur est de $2^{mm},25$; sa forme est irrégulièrement triangulaire, et son plus petit diamètre de 17 millimètres. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le plus grand diamètre coïncide avec l'axe de figure; le rapport des diamètres est de 1,27, moyenne de cinq expériences.

Depuis la rédaction de ce Mémoire, j'ai joint aux cristaux précédents l'idocrase et le protochlorure de mercure.

Idocrase.— Dans un gros cristal d'idocrase du lac Baïkal, composé d'une pâte transparente d'un vert clair enveloppant des parties opaques d'un blanc verdâtre, et dont l'intérieur et la surface présentent un assez grand nombre de petites cavités, on a taillé deux lames : la première, normale à l'axe, épaisse de 3 millimètres, carrée de 18 milli-

mètres en côté; la seconde parallèle à l'axe, épaisse de 3 millimètres, rectangulaire de 18 millimètres sur 22 millimètres. Les courbes isothermes sont très-nettes sur l'une et sur l'autre. Sur la première, ce sont des cercles; sur la seconde, des ellipses presque circulaires dont le plus petit diamètre est parallèle à l'axe de figure, et est au plus grand dans le rapport de 100 à 106, moyenne de dix expériences. Une autre lame d'idocrase parallèle à l'axe, et parfaitement transparente, a été taillée dans un cristal du Piémont, que je dois à la bienveillance de M. Biot. Son épaisseur est de $1^{mm},25$; elle est rectangulaire de 17 millimètres sur 9 millimètres. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le petit diamètre, parallèle à l'axe de figure, est au plus grand dans le rapport de 100 à 113, moyenne de cinq expériences (l'idocrase est un cristal attractif).

L'interposition, confuse dans le milieu cristallisé des parties blanches et opaques non cristallisées, paraît donc avoir diminué l'énergie de ce qu'on pourrait appeler sa propriété biconductrice, et tendrait à le rapprocher de l'état d'homogénéité.

Protochlorure de mercure. — Dans un gros cristal parfaitement transparent de protochlorure de mercure obtenu artificiellement par sublimation, on a taillé une lame parallèle à l'une des faces; la plaque est épaisse de $1^{mm},25$; sa forme est celle d'un rectangle de 7 millimètres sur 22 millimètres, et, vers l'une des extrémités, les angles sont tronqués obliquement par les faces du pointement. La face couverte de cire a son poli naturel. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le grand diamètre est parallèle à l'axe de figure, et est avec le plus petit dans le rapport de 132 à 100, moyenne de trois expériences (le protochlorure de mercure est un cristal attractif).

De ces faits il résulte que, dans les cristaux du système prismatique droit à base carrée, les surfaces isothermes sont des ellipsoïdes de révolution autour de l'axe de figure.

Pour le plus grand nombre des substances essayées, cet axe de révolution s'est trouvé le diamètre maximum de la surface; mais c'est là probablement une circonstance toute fortuite.

Cristaux du système rhomboédrique.

Spath calcaire. — J'ai déjà établi dans mon premier Mémoire que, sur des lames de spath calcaire (cristal répulsif) normales à l'axe de figure, les courbes isothermes sont des cercles; que, sur des lames parallèles au clivage, ce sont des ellipses très-peu allongées, dont le grand axe est dirigé suivant la section principale (cette ellipticité, que j'ai d'abord indiquée comme douteuse, est bien caractérisée sur des lames *minces* percées d'un *trou très-fin*); qu'enfin, sur une lame parallèle à cet axe, les courbes sont des ellipses dont les diamètres principaux sont entre eux dans le rapport de 100 à 111, le plus grand étant parallèle à l'axe de figure.

J'ai recommencé l'expérience sur une lame parallèle, percée d'un trou plus fin que celle qui m'avait déjà servi, à peu près de même grandeur, mais épaisse de 5 millimètres. Les diamètres, mesurés au cathétomètre, se sont trouvés dans le rapport 1,12, par une moyenne entre cinq expériences.

Quartz. — Je rappellerai de même que j'ai trouvé, sur une lame de quartz (cristal attractif) normale à l'axe de figure, les courbes isothermes circulaires; et sur une lame parallèle à cet axe, ces courbes elliptiques et leurs diamètres dans le rapport de 1000 à 1312, le plus grand étant parallèle à l'axe de figure.

J'ai fait, de plus, sur le quartz, une expérience qui démontre bien l'influence des conductibilités inégales. La plaque sur laquelle j'opérais avait la forme d'un rectangle de 35 millimètres sur 40 millimètres; son épaisseur était de 8 millimètres. Son plan était incliné de 45 degrés à

l'axe du cristal, de sorte que ce dernier était aussi incliné du même angle sur la tige échauffée qui traversait la plaque dans son épaisseur. Quand on couvrait de cire la face inférieure et supérieure, on remarquait que la fusion dessinait sur l'une et sur l'autre, des courbes ovoïdes symétriques à la section principale, excentriques à la source de chaleur, et de courbure inégale aux deux extrémités de leur grand axe, la plus grande courbure se trouvant à l'extrémité la plus éloignée de la source de chaleur.

Ces ovales sont d'ailleurs disposés en sens inverse sur les deux faces; de sorte qu'à la dissymétrie près, on pourrait presque les assimiler aux deux bases d'un cylindre oblique, dont l'axe, croisé avec la tige métallique échauffée, se rapprocherait de la direction de conductibilité maximum.

Béryl. — J'ai opéré sur une plaque perpendiculaire et sur une plaque parallèle à l'axe de figure. La première a 2 millimètres d'épaisseur et 20 millimètres dans le sens de son plus petit diamètre. Elle est de forme arrondie, généralement pure et transparente, mais enveloppée, sur les trois quarts de son contour, d'une croûte de 2 millimètres d'épaisseur imparfaitement cristallisée. Les anneaux produits par la lumière polarisée convergente sont assez réguliers, et la croix noire est généralement peu déformée. A la lumière polarisée parallèle, cette plaque laisse apercevoir une constitution analogue à celle d'un verre faiblement trempé. Les courbes isothermes sont régulièrement circulaires.

La plaque parallèle, taillée à peu près tangentiellement à l'une des arêtes du prisme hexagonal, est rectangulaire et épaisse de 2 millimètres; la longueur du côté parallèle à l'axe est de 26 millimètres, celle du petit côté de 22 millimètres. Le cristal est généralement pur; il présente seulement, sur un de ses longs bords, quelques filaments rectilignes neigeux. Des stries d'un vert un peu plus foncé que le reste de la masse, et parallèles au petit côté

du rectangle, occupent tout le champ de cette lame. Quoiqu'il n'y ait aucune solution de continuité, elles réfléchissent un peu la lumière, et démontrent l'accroissement du prisme hexagonal, par assises parallèles à sa base et de densités différentes. Quand on observe cette lame à la lumière polarisée convergente, et qu'on détermine des franges hyperboliques en la superposant à une lame de quartz parallèle d'épaisseur convenable, ces franges se présentent sous la forme de courbes interrompues par de petits gradins correspondants à chacune de ces assises.

Ces défauts d'homogénéité, qui s'observent dans presque tous les cristaux de béryl, ne paraissent pas influer sensiblement sur la propagation de la chaleur, car les courbes isothermes sont régulièrement elliptiques ; leur grand diamètre coïncide avec l'axe de figure (le béryl est un cristal répulsif). Le rapport des diamètres est 1,11, moyenne de cinq expériences.

Pour vérifier jusqu'à quel point l'état d'agrégation influait sur la propagation de la chaleur, j'ai soumis aux mêmes épreuves une plaque parallèle à l'axe taillée, dans un béryl de Limoges, blanc, opaque, et tout à fait *pierreux*. Cette plaque, épaisse de $1^{mm},5$, de forme irrégulière, a un côté rectiligne formé par une face du prisme; son plus petit diamètre est de 20 millimètres. Les courbes isothermes sont encore fort régulièrement des ellipses dont le grand diamètre, parallèle à l'axe de figure, est au petit dans le rapport de 1085 à 1000, nombre peu différent du premier.

L'état *pierreux* homogène ne paraît donc pas produire les mêmes effets que l'opacité par interposition confuse d'une matière étrangère au cristal, comme on l'a observée dans l'idocrase. Nous retrouverons bientôt dans le feldspath pierreux la même particularité que nous signalons ici.

Fer oligiste. — On a tiré d'un rhomboèdre de fer oligiste une lame normale à l'axe, épaisse de $2^{mm},5$, en

forme de triangle épointé de 20 millimètres de côté. La substance est imparfaitement homogène et se polit mal. Les courbes sont sensiblement circulaires et mal terminées, surtout après le refroidissement de la cire.

Dans un gros rhomboèdre de fer oligiste, faisant partie d'un groupe de cristaux, on a scié une plaque parallèle à l'axe et perpendiculaire aux faces de la forme primitive. Cette plaque se trouve ainsi taillée, non-seulement dans le cristal, mais dans la masse entière. Son épaisseur est de $1^{mm},25$, son contour très-irrégulier, et son plus petit diamètre 22 millimètres. On reconnaît facilement, dans la plaque, des plages qui diffèrent par le grain, le poli et la couleur. La matière n'est donc pas parfaitement homogène.

On a percé deux trous, l'un au milieu de la plaque, l'autre plus près du bord, vers la partie que devait occuper le plus gros cristal. Les courbes isothermes qui se forment autour de ces deux trous sont orientées constamment de la même manière, mais leurs diamètres principaux ne sont pas parallèles; ce qui prouve que les axes de cristallisation ne le sont pas non plus dans toute la masse.

La cire fondue mouille constamment la plaque, et reste étalée sur sa surface; les contours disparaissent donc à peu près par le refroidissement, de sorte qu'il serait impossible de déterminer le rapport des diamètres. Mais, pendant la fusion, on reconnaît une ellipticité très-sensible, et le plus petit diamètre est parallèle à l'axe de figure, ou incliné de $32°30'$ environ sur une face du rhomboèdre primitif, qui se montre sur un des côtés de la plaque.

Le fer oligiste fournit jusqu'à présent le second exemple d'un ellipsoïde de révolution aplati.

Corindon. — La plaque dont j'ai fait usage a été taillée dans un cristal en pyramide irrégulière d'aspect pierreux, mais dont le clivage rhomboédrique est assez net. Sa direction n'est pas exactement parallèle à l'axe, et son plan se trouve incliné de $50°41'$ et de $35°48'$ sur deux faces adja-

centes du rhomboèdre de 86° 13′. Il résulte de là que cette lame est inclinée à l'axe de figure de 7° 47′, et que la section principale fait, avec les intersections de l'une des deux faces rhomboédriques et du plan de la lame, un angle égal à 50° 41′.

Les courbes isothermes se dessinent mal et s'effacent après le refroidissement; elles sont d'ailleurs peu elliptiques, mais leur petit axe paraît, autant qu'on peut en juger, parallèle à la section principale. On remarquera que le fer oligiste et le corindon peuvent être regardés comme isomorphes.

La conséquence évidente des faits qu'on vient d'exposer, c'est que, dans les cristaux du système rhomboédrique, comme dans ceux du système prismatique droit à base carrée, les surfaces isothermes sont des ellipsoïdes de révolution autour de l'axe de figure. Ces ellipsoïdes sont allongés dans la plupart des cas, et l'idocrase, le fer oligiste et le corindon offrent jusqu'ici les seuls exemples d'un ellipsoïde aplati. Ces propriétés inverses, qui peuvent, jusqu'à un certain point, se comparer à celles que présentent, en optique, les cristaux attractifs et répulsifs, paraissent presque indépendantes de ces dernières, puisque l'ellipsoïde thermique est allongé dans le quartz, le protochlorure de mercure et le rutile, cristaux attractifs, comme dans le spath calcaire et le béryl, cristaux répulsifs; tandis qu'il est aplati dans le corindon, l'idocrase, cristaux répulsifs, et dans le fer oligiste, que diverses expériences sur les angles de polarisation maxima (1) placent aussi parmi les cristaux répulsifs. On remarquera cependant que les seuls exemples de l'ellipsoïde aplati se trouvent jusqu'à présent dans les cristaux répulsifs, et que les ellipsoïdes les plus allongés appartiennent à des cristaux attractifs.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, page 397.

Cristaux du système prismatique, rhomboïdal ou rectangulaire, droit.

On ne trouvera les expériences suivantes ni aussi variées, ni aussi concluantes qu'elles auraient dû l'être. Je n'ai pu réussir à me procurer en cristaux convenables quelques-unes des substances qui, par leur pureté et leur homogénéité, promettaient les résultats les plus favorables. Je citerai, par exemple, l'aragonite et les carbonates isomorphes, l'anhydrite et le nitre; beaucoup d'autres se rencontrent habituellement en échantillons trop petits. Le soufre se brise à la première impression de la chaleur, et, d'un autre côté, la baryte sulfatée et la topaze n'ont donné que des résultats douteux.

Baryte sulfatée. — J'ai opéré sur des plaques de baryte sulfatée d'Auvergne, limpide et de couleur blonde, les unes parallèles à la base, les autres aux faces latérales du prisme rhomboïdal. Leur épaisseur était de 1 millimètre à $1^{mm},25$; leurs autres dimensions très-variables, parce que la facilité des clivages rend ces lames excessivement fragiles. Les courbes isothermes sont sensiblement circulaires; peut-être ont-elles une tendance à s'allonger, dans le premier cas, parallèlement à la grande diagonale de la base; dans le second cas, parallèlement à cette base elle-même.

Topaze. — J'ai fait couper dans des topazes du Brésil incolores et parfaitement homogènes, en cristaux roulés, trois plaques. La première, parallèle au clivage et à la base du prisme, deux autres perpendiculaires à cette base et dirigées, l'une suivant la petite, l'autre suivant la grande diagonale. Ces trois plaques sont épaisses de $0^{mm},75$; elles sont irrégulièrement rectangulaires; leur dimension minimum est d'environ 15 millimètres. La topaze conduit assez bien la chaleur, et il faut appliquer celle-ci un peu brusquement.

Sur la lame de ce clivage, la courbe se montre toujours

un peu allongée dans le plan des axes optiques, ou parallèlement à la petite diagonale de la base. L'ellipticité, bien reconnaissable, est néanmoins trop faible, et les courbes étaient trop petites pour qu'elle pût être mesurée avec quelque exactitude. Sur la seconde plaque, la courbe paraît un peu allongée parallèlement au clivage; sur la troisième, elle est à peu près circulaire; peut-être y a-t-il un léger allongement dans le même sens.

L'ellipsoïde isotherme paraît donc avoir trois axes inégaux, le plus grand parallèle à la petite diagonale de la base, le moyen parallèle à la grande diagonale, le plus petit parallèle à l'arête verticale du prisme. L'expérience est un peu moins incertaine que sur le sulfate de baryte, mais n'est pas assez prononcée pour être bien concluante.

Aragonite. — J'ai fait tailler deux plaques d'aragonite, la première parallèle à la base du prisme rhomboïdal, et épaisse de 2 millimètres; elle est composée de plusieurs cristaux accolés par hémitropie. La plus grande plage a environ 8 millimètres de champ; elle a été percée en son milieu. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le grand diamètre, parallèle à la petite diagonale, est, avec le petit, dans le rapport de 122 à 100.

La seconde plaque est parallèle à une des faces verticales du prisme rhomboïdal; elle a $2^{mm},5$ d'épaisseur; sa forme est à peu près rectangulaire de 15 millimètres sur 11 millimètres. Les courbes isothermes sont faiblement elliptiques, leur grand axe étant parallèle à l'arête verticale. Ces ellipses ne sont pas très-régulières, à cause des glaces que la chaleur a produites dans la plaque. On n'a donc pas mesuré le rapport des diamètres.

Bournonite. — Dans un cristal de bournonite, j'ai fait scier trois plaques, l'une parallèle à la base rhomboïdale, les deux autres normales à cette base et parallèles respectivement à ses diagonales. Le cristal, assez volumineux, était un peu cannelé sur son contour, et quand on a levé la

plaque parallèle à la base, on l'a trouvé composé d'une multitude de prismes accolés qui laissaient même quelques vides longitudinaux intérieurs. Ces prismes paraissent d'ailleurs groupés sans hémitropie, car les faces terminales inclinées sont nettes et tout à fait planes. Il résulte de là néanmoins que la matière n'a pas une homogénéité parfaite.

La plaque parallèle à la base est tout à fait irrégulière; son épaisseur est de $2^{mm},25$; son plus petit diamètre, de 17 millimètres. Les courbes isothermes sont presque circulaires; elles ont cependant une tendance assez prononcée à s'allonger parallèlement à une des diagonales. Je ne préciserai pas laquelle, parce que j'avais marqué leurs deux directions rectangulaires sur une des faces de la plaque, mais que le travail de l'autre face a égrené tout le contour, et a fait disparaître les points de repère qui les distinguaient entre elles.

La plaque parallèle à la grande diagonale est épaisse de $3^{mm},75$; elle est rectangulaire, de 13 millimètres sur 17 millimètres; les longs côtés sont parallèles à la hauteur du prisme. L'ellipticité des courbes est très-prononcée; le grand diamètre parallèle au plus long côté de la plaque est au petit dans le rapport de 131 à 100, moyenne de cinq expériences.

La plaque parallèle à la petite diagonale est épaisse de 2 millimètres; elle est irrégulièrement rectangulaire de 11 millimètres sur 28. Les longs côtés sont parallèles à la hauteur du prisme. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le grand diamètre est parallèle à cette hauteur. Le rapport des diamètres est de 1,29, moyenne de cinq expériences.

Il résulterait de là que, sur la plaque parallèle à la base, le grand diamètre devrait être dans la direction de la petite diagonale; mais l'épaisseur inégale des plaques, le diamètre un peu différent des trous dont elles sont percées, em-

deux autres trous, elles sont elliptiques : mais les plus grands diamètres de ces ellipses, dirigés suivant les hauteurs de chaque cristal, sont, comme celles-ci, à angle droit l'un sur l'autre.

On n'a fait aucune mesure sur la staurotide, la structure des cristaux ne paraissant pas assez régulière pour donner des résultats précis. Il est évident, néanmoins, que la conductibilité maximum est dirigée suivant la hauteur du prisme, et les conductibilités moyenne et minimum respectivement, suivant la plus petite et la plus grande diagonale de la base.

Pinite. — Dans un cristal de pinite, on a fait tailler deux plaques, l'une parallèle à la base, l'autre à un aplatissement assez marqué que présentait ce cristal. La surface était trop inégale pour qu'on pût reconnaître d'une manière précise les différentes faces de la forme primitive; néanmoins, cet aplatissement et deux autres faces assez larges paraissaient former le prisme rectangulaire.

La première plaque est un rectangle de 18 millimètres sur 12 millimètres, arrondi sur ses angles; elle est épaisse de $1^{mm},75$. La seconde a la forme d'un rectangle de 18 millimètres sur 7 millimètres; le petit côté est parallèle à la hauteur, le long côté au long côté de la première plaque; l'épaisseur est de $1^{mm},50$. Ces plaques sont mal polies; les marbrures qu'elles présentent prouvent le défaut d'homogénéité du cristal. Sur la plaque parallèle à la base, la courbe isotherme est irrégulièrement elliptique, le grand diamètre étant parallèle au petit côté du rectangle. Sur l'autre plaque, la courbe isotherme est encore une ellipse irrégulière, mais qui paraît plus allongée, son grand diamètre étant parallèle à la hauteur du prisme; l'ellipsoïde isotherme a donc son grand diamètre parallèle à la hauteur de la forme primitive, et ses diamètres minimum et moyen parallèles aux arêtes de la base.

Il faut conclure de ces dernières expériences que, dans les cristaux du système prismatique rectangulaire, ou rhom-

boïdal droit, les axes principaux de conductibilité, ou, en d'autres termes, les diamètres principaux de l'ellipsoïde isotherme, sont inégaux et parallèles : dans le premier cas, aux trois arêtes rectangulaires du prisme; dans le second, à son arête verticale et aux deux diagonales de sa base.

Une loi aussi générale pouvait d'abord ne pas paraître suffisamment établie par des expériences peu complètes sur l'aragonite et la bournonite, et par des résultats tout à fait décisifs, il est vrai, observés sur le sulfure d'antimoine, mais observés sur cette seule substance. La staurotide et la pinite ont confirmé ces premiers résultats, et les propriétés des cristaux du système prismatique oblique symétrique vont encore venir en aide à cette démonstration; nous allons voir, en effet, que, dans le prisme rectangulaire oblique, un des axes principaux de conductibilité coïncide toujours avec l'arête perpendiculaire aux deux autres, qui est en même temps l'axe unique de symétrie. Or, dans les cristaux du système qui nous occupe, chacune des arêtes peut évidemment être considérée à son tour comme perpendiculaire aux deux autres, et possédant ainsi, pour sa part, toutes les propriétés de l'axe unique de symétrie. La démonstration de la seconde loi implique donc réellement la démonstration de la première.

Cristaux du système prismatique rectangulaire, ou rhomboïdal oblique symétrique.

Quelques expériences préliminaires m'avaient appris que l'axe unique de symétrie était un diamètre principal des surfaces isothermes, et que la position des deux autres ne pouvait se prévoir à l'avance. J'ai donc, autant que possible, disposé méthodiquement les expériences de la manière suivante :

Je faisais tailler perpendiculairement à l'axe unique de symétrie une plaque que j'appellerai toujours, pour abréger,

pêchent que les expériences soient absolument comparables, et ne permettent pas de décider ainsi lequel des deux sens est celui de l'aplatissement, d'ailleurs très-peu prononcé.

L'ellipsoïde isotherme de la bournonite est allongé dans le sens de la hauteur du prisme, et ses deux autres diamètres principaux diffèrent peu de longueur entre eux, et sont dirigés dans le sens des deux diagonales de la base.

Sulfure d'antimoine. — La première plaque de sulfure d'antimoine est parallèle à la base du prisme rhomboïdal; elle a une forme irrégulièrement triangulaire; son épaisseur est de 5 millimètres, son plus petit diamètre de 8 millimètres. Les courbes isothermes sont des ellipses allongées parallèlement au clivage. Le rapport des diamètres est égal à 1,28; moyenne de cinq expériences.

La seconde plaque est perpendiculaire à la base et parallèle au clivage. J'ai opéré sur trois lames différentes de $0^{mm},75$, 1 millimètre et $1^{mm},25$ d'épaisseur, de formes à peu près rectangulaires, l'une de 15 millimètres sur 7 millimètres, l'autre de 15 millimètres sur 10 millimètres, l'autre de 17 millimètres sur 12. Les surfaces de la première et de la troisième sont mattes et doucies à l'émeri. Les courbes isothermes sont des ellipses fortement allongées parallèlement à l'arête verticale du prisme. Le rapport des diamètres a été trouvé par des moyennes entre cinq expériences de 1,44 et de 1,40 sur les plaques doucies, de 1,45 sur la plaque miroitante.

La troisième plaque est perpendiculaire en même temps à la base du prisme et au clivage facile; elle est rectangulaire de 10 millimètres sur 7 millimètres. Son épaisseur est de $5^{mm},5$. La courbe isotherme est très-allongée, parallèlement à l'arête verticale du prisme. Le rapport des diamètres est de 1,81, moyenne de cinq expériences.

L'ellipsoïde isotherme du sulfure d'antimoine a donc son diamètre maximum parallèle à l'arête verticale du prisme,

son diamètre moyen parallèle à la petite diagonale de la base ou au clivage facile, et son diamètre minimum suivant la grande diagonale. L'ellipticité est fortement prononcée, et des mesures prises sur les plaques première et seconde on tirerait, pour le rapport des diamètres sur la troisième, 1,83, nombre très-approché de 1,81, donné par l'observation directe.

J'ai ajouté récemment à ces expériences quelques essais sur la staurotide de Bretagne et sur la pinite d'Auvergne.

Staurotide. — Dans un cristal qui paraissait simple, j'ai fait tailler trois plaques. La première, parallèle à la base, a la forme d'un losange épointé sur les deux angles aigus; la plus petite diagonale de ce losange a 17 millimètres; la plaque est épaisse de $2^{mm},25$; elle s'est bien polie, et présente des parties transparentes d'un beau rouge. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le plus grand diamètre est parallèle à la petite diagonale de la base. La seconde plaque est perpendiculaire à cette base et parallèle à sa petite diagonale; elle a la forme d'un rectangle de 16 millimètres sur 19 millimètres; son épaisseur est de $2^{mm},25$; son poli est moins parfait, elle est complétement opaque. Cette lame provient de l'une des extrémités du cristal. La courbe isotherme est faiblement elliptique; son plus grand diamètre est parallèle à la hauteur du prisme. La troisième plaque est perpendiculaire à la base et parallèle à sa grande diagonale; elle est carrée de 22 millimètres en côté, épaisse de 2 millimètres; elle provient du milieu du cristal; et son poli est encore moins complet. Quoique le cristal parût simple, il est facile de reconnaître une macle rectangulaire, de sorte que la plaque se compose, en réalité, de quatre cristaux accolés suivant les diagonales du carré. On y a percé trois trous, l'un central à l'intersection des plans d'hémitropie, les deux autres dans deux cristaux différents. Autour du trou central, les courbes isothermes présentent des *jarrets* correspondants à la jonction des cristaux accolés; autour des

le n° 1. Sur cette première plaque j'observais la direction des diamètres principaux des courbes isothermes ; puis, parallèlement à l'axe unique de symétrie et aux diamètres ainsi déterminés, je faisais tailler deux autres plaques, que j'appellerai le n° 2 et le n° 3. J'avais ainsi trois lames parallèles aux trois sections diamétrales principales de l'ellipsoïde; de sorte qu'après avoir déterminé le rapport des diamètres des courbes isothermes sur deux d'entre elles, il était facile de le calculer sur la troisième, et de comparer sa valeur obtenue ainsi à celle que fournit l'observation directe.

Il est rare que les trois observations comportent assez de précision pour permettre cette comparaison numérique, et il est peu de substances qui fournissent ainsi trois plaques parfaites. Mais le sens de l'aplatissement est au moins, la plupart du temps, facile à reconnaître, et détermine la direction des diamètres maximum, minimum et moyen de l'ellipsoïde. Je n'ai pas même négligé les cristaux desquels j'ai pu tirer une seule lame. Il suffisait, en effet, qu'elle renfermât dans son plan l'axe unique de symétrie, quelle que fût d'ailleurs sa direction, pour servir au moins à confirmer le parallélisme de cette ligne avec l'un des axes principaux de conductibilité. Je commencerai par exposer ces expériences incomplètes.

Glaubérite. — Je me suis servi d'une lame parallèle au clivage facile, et, par conséquent, à la base oblique. Son épaisseur est de $2^{mm},25$, et sa forme irrégulière se rapproche d'un rectangle de 30 millimètres sur 20 millimètres. Ce cristal est transparent, mais renferme des nuages, et même des points blancs et opaques. Rien n'indique la direction des faces latérales du prisme rhomboïdal. Les courbes isothermes sont des ellipses dont les diamètres principaux sont entre eux comme 100 à 107, moyenne de trois expériences. Ces courbes sont très-nettes, et il est facile de

reconnaître, au moyen de la lumière polarisée, qu'elles sont allongées parallèlement au plan des axes optiques, c'est-à-dire parallèlement à la grande diagonale de sa base ou à l'axe de symétrie.

Feldspath adulaire. — Lame parallèle à la base oblique, rectangulaire; ses petits côtés, longs de 15 millimètres, sont formés par des faces du clivage normal à la base et parallèle à la petite diagonale. Les longs côtés, de 28 millimètres, sont parallèles à la grande diagonale, et, par conséquent, à l'axe de symétrie. Le cristal est transparent; il présente seulement quelques nuages irréguliers. Les parties limpides ont des reflets nacrés et chatoyants, et laissent voir l'astérie parallèle à la petite diagonale. A la lumière polarisée convergente, cette lame, croisée d'un quartz parallèle d'épaisseur convenable, montre des franges hyperboliques assez régulières. A la lumière polarisée parallèle, les places nuageuses laissent apercevoir de faibles effets analogues à ceux du verre trempé.

L'épaisseur de cette plaque était primitivement de 4 millimètres; elle a ensuite été réduite à $1^{mm},75$. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le grand axe est parallèle à la grande diagonale de la base. Le rapport des diamètres principaux est de 1,075, moyenne de cinq expériences sur la plaque épaisse, et de 1,09, moyenne de cinq expériences sur la plaque mince.

Feldspath pierreux. — Les résultats que j'ai trouvés sur l'émeraude de Limoges m'ont porté à tenter quelques essais sur le feldspath pierreux, blanc et opaque.

J'ai fait tailler dans deux cristaux différents des plaques suivant la direction n° 1. La première avait $2^{mm},25$ d'épaisseur, et s'est trouvée, à la fin, réduite, par des fractures successives, à 15 millimètres de diamètre minimum; la seconde à 2 millimètres d'épaisseur. Elle a la forme d'un losange tronqué sur un de ses angles aigus de 17 milli-

mètres de côté. Quatre de ses bords sont formés par des faces ou des arêtes naturelles; le cinquième par une fracture.

Sur les deux lames, les courbes isothermes sont elliptiques et orientées de la même manière. Le rapport moyen des diamètres a été trouvé, par trois expériences : sur la première, de 1,22, et de 1,24 sur la seconde. Le plus grand diamètre est incliné de 3 à 4 degrés sur l'arête oblique, et de 59 à 60 degrés sur la petite diagonale de la base.

Sur les plaques n°s 2 et 3, les courbes isothermes sont des ellipses dont un axe est parallèle à la grande diagonale de la base.

Plaque n° 2, épaisse de 1^{mm},75, carrée de 14 millimètres en côté, inclinée de 60 degrés sur la base. Les courbes isothermes sont des ellipses presque circulaires; cependant on trouve constamment, par les mesures, que leur plus grand diamètre est parallèle à la grande diagonale de la base, et qu'il est au plus petit comme 102 est à 100, moyenne de cinq expériences.

Plaque n° 3, épaisse de 2 millimètres; rectangle de 15 millimètres sur 17 millimètres, épointé sur deux angles. Son plan est incliné de 30 degrés environ sur sa base. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le grand diamètre est parallèle à la grande diagonale de la base; il est au petit dans le rapport de 128 à 100.

Seconde plaque n° 3, tirée d'un autre cristal moins homogène; rectangle de 17 millimètres sur 11 millimètres, épointé sur deux angles. Les courbes sont orientées de même; le rapport des axes est de 1,27. Ces nombres sont chacun donnés par cinq expériences.

Plaque taillée par erreur normalement à la base, et inclinée de 60 degrés sur le plan diagonal qui passe par l'arête oblique, épaisse de 1^{mm},5, carrée, et de 14 millimètres de côté. Les courbes isothermes sont des ellipses dont les diamètres principaux sont inclinés aux côtés de la plaque,

et c'est même cette particularité qui a révélé l'erreur de la taille.

Il serait facile de calculer le rapport et l'orientation de ces diamètres; il faudrait seulement connaître exactement le rapport et l'orientation des trois axes de l'ellipsoïde thermique. Nos données ne sont pas assez certaines pour que cette détermination présentât de l'intérêt, et je me contenterai de remarquer que des expériences sur les plaques nos 1 et 2 il résulte, pour le rapport des axes sur le n° 3, le nombre 1,265, au lieu de 1,280 fourni par l'observation directe.

L'ellipsoïde isotherme du feldspath a donc son grand axe parallèle à la grande diagonale de la base, et son axe moyen incliné de 59 à 60 degrés sur la petite diagonale de cette base, et de 3 à 4 degrés sur l'arête oblique. Ces trois axes sont entre eux comme les nombres 1,25, 1,23 et 1; de sorte que les premiers étant presque égaux, tout plan passant par la direction de conductibilité minimum donnera des ellipses presque égales entre elles.

Dans un cristal de Baveno, hémitrope autour du plan diagonal au prisme oblique rectangulaire, j'ai fait tailler une lame perpendiculaire en même temps au plan d'hémitropie et au plan qui passe par les arêtes obliques des deux cristaux accolés. Le plan de cette lame contient presque les directions de conductibilité minimum de chacun de ces cristaux, et ces directions se trouvent inclinées de 27° 30′ environ sur la trace du plan d'hémitropie. Si donc on perce cette lame mi-partie, précisément dans la soudure, la courbe isotherme doit être, et est, en effet, composée de deux demi-ellipses disposées symétriquement, et formant une courbe en cœur. La plaque sur laquelle j'ai fait cette expérience avait presque la forme d'un triangle isocèle tronqué sur un de ses sommets; son plus petit diamètre était de 11 millimètres, son épaisseur de $2^{mm},50$. Je dois à M. Descloizeaux le cristal dans lequel elle a été taillée.

isothermes sont des ellipses dont le grand diamètre est parallèle à la grande diagonale de la base. Ce diamètre est au plus petit dans le rapport de 123 à 100, moyenne de cinq expériences.

L'ellipsoïde isotherme du wolfram a donc son axe maximum parallèle à la grande diagonale de la base, et son axe moyen sensiblement parallèle à la petite diagonale de la base.

Gypse. — J'ai exposé, dans mon premier Mémoire, les expériences desquelles il résulte que, sur des lames obtenues par le clivage, les courbes isothermes sont des ellipses dont les diamètres maximum et minimum ont 1,23 pour rapport, et sont orientés de manière que le premier fait un angle de 50 degrés avec le clivage fibreux, et de $15°51'$ avec le clivage sec.

J'ai fait tailler suivant ces directions deux plaques n° 2 et n° 3; elles présentent, l'une et l'autre, quelques glaces impossibles à éviter pendant le travail de cette matière; cependant la chaleur s'y propage régulièrement, car les courbes sont très-nettes pendant toute la durée de l'expérience.

N° 2. Normal au clivage, 74 degrés d'inclinaison sur le clivage sec. La plaque a la forme d'un rectangle de 26 millimètres sur 15 millimètres; l'épaisseur est de $9^{mm},5$. Les courbes isothermes sont des ellipses très-allongées dans le sens du clivage facile. Le rapport des diamètres est de 1,24, moyenne entre cinq expériences.

N° 3. Normal au clivage, 16 degrés d'inclinaison sur le clivage sec. La plaque a la forme d'un trapèze irrégulier de 15 millimètres de hauteur sur 28 millimètres de base moyenne. Les courbes isothermes sont des ellipses encore plus allongées parallèlement au clivage facile. Le rapport des diamètres est de 1,50, moyenne de cinq expériences.

De sorte que, si l'on rapproche les deux premiers résul-

tats, on trouve que, sur la plaque n° 3, les axes de l'ellipse doivent être entre eux comme 1,52 à 100, rapport peu différent de celui qu'a donné l'observation directe.

J'ai répété sur le gypse une expérience analogue à celle que j'ai déjà mentionnée sur le quartz, et dont les résultats, bizarres en apparence, ne sont cependant qu'une conséquence des conductibilités inégales.

La plaque avait la forme d'un rectangle arrondi sur ses angles de 11 millimètres sur 14 millimètres; le plus petit côté était normal au clivage facile; l'épaisseur était de 8 millimètres. Les faces inférieure et supérieure étaient normales à la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques; de sorte que cette ligne était inclinée d'environ 56 degrés à la tige échauffée qui traversait cette plaque dans son épaisseur. La cire fondait en dessinant des ovales très-excentriques à la source de chaleur, et dont le centre s'écartait de cette source dans le même sens que l'axe de conductibilité maximum s'inclinait sur la tige échauffée.

L'ellipsoïde isotherme du gypse a donc son diamètre minimum normal au clivage facile, et coïncidant, par conséquent, avec l'axe de symétrie, et son diamètre maximum, dans le plan de ce clivage, incliné de 50 degrés au clivage fibreux, et de 15°51' au clivage sec.

Dans une lame hémitrope de gypse en fer de lance, les clivages fibreux font un angle de 118°54' de part et d'autre de la ligne de jonction, et, par conséquent, les directions de conductibilité maximum sont, dans chaque cristal, inclinées de 69 degrés environ, à droite et à gauche de cette même ligne. Si l'on perce cette lame précisément dans la soudure, la courbe dessinée par la cire fondue est, comme sur le feldspath, une courbe en cœur symétrique au plan d'hémitropie. Si on la perce, au contraire, à côté de la soudure, la courbe elliptique commence à se dessiner régulièrement tant qu'elle demeure comprise dans un seul des cristaux accolés; puis, arrivée au plan d'hémitropie, elle

Pyroxène augite. — En cristaux noirs et opaques en masse, mais translucides, bruns, ou d'un vert foncé quand on les réduit en lames fort minces. Leur forme est complète et ne présente par les hémitropies qui rendent le diopside presque toujours impropre aux expériences. Les parties pleines se polissent bien; mais la masse est criblée, par places, de trous très-petits.

Plaque n° 1, épaisse de 2 millimètres, en forme de trapèze, dont la hauteur est de 13 millimètres, et la base moyenne 22 millimètres. Les courbes isothermes sont des ellipses. Le rapport moyen des diamètres est, par cinq expériences, 1,24. Le plus grand d'entre eux fait un angle d'environ 40 degrés avec la grande diagonale de la base, et de 34° 47′ avec l'arête oblique.

Plaque n° 2, inclinée de 35 degrés à l'arête oblique du prisme, de forme irrégulièrement octogonale; son plus petit diamètre est de 12 millimètres, son épaisseur $2^{mm},25$. La courbe isotherme est une ellipse dont le petit axe est parallèle à la petite diagonale de la base. L'ellipticité est très-marquée, et le rapport des axes de 1,25 à 1,30; mais la surface n'est pas assez unie pour qu'il puisse être mesuré bien exactement.

Autre plaque n° 2. Épaisseur $3^{mm},75$, diamètre minimum 17 millimètres; les ellipses s'orientent de même. Le rapport de leurs diamètres est de 1,29, moyenne de deux expériences Cette plaque est moins trouée que la précédente, sans être cependant bien homogène.

Plaque n° 3, inclinée de 55 degrés à l'arête oblique, épaisse de 4 millimètres, de forme irrégulièrement octogonale. Son plus petit diamètre est de 17 millimètres. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le petit axe est parallèle à la petite diagonale de la base. Le rapport des diamètres est d'environ 1,1, moyenne de deux expériences; mais la surface est criblée de trous qui rendent les courbes fort irrégulières.

Plaque parallèle au plan diagonal passant par la petite diagonale de la base et parallèle à la hauteur. Épaisseur 1 millimètre; trapèze irrégulier de 10 millimètres de hauteur sur 15 millimètres de base moyenne. Les courbes isothermes sont des ellipses dont le plus petit diamètre est parallèle à la petite diagonale de la base. Le rapport des diamètres est d'environ 1,02.

L'ellipsoïde isotherme du pyroxène augite a donc son diamètre minimum parallèle à la petite diagonale de la base, et son diamètre maximum incliné d'environ 40 degrés à cette base, et 34° 47′ à l'arête oblique.

Wolfram. — J'ai fait tailler trois lames dans une même masse très-homogène de wolfram, qui présentait d'une manière distincte les clivages parallèles aux deux diagonales de la base, et, très-nettement, le clivage parallèle à cette base.

Plaque n° 1, de 2 millimètres d'épaisseur, formant un trapèze de 18 millimètres de hauteur sur 25 millimètres de base moyenne. Les courbes isothermes sont des ellipses fort régulières, dont le grand diamètre est incliné de 62° 28′ à l'arête oblique du prisme, et sensiblement parallèle à la petite diagonale de la base. Le rapport des diamètres est de 1,09, moyenne de cinq expériences.

Plaque n° 2. Cette plaque a été travaillée parallèlement au clivage et par conséquent parallèlement à la base du prisme; sa forme est celle d'un triangle irrégulier; elle a 1 millimètre d'épaisseur et 35 millimètres dans le sens de sa plus petite largeur. Les courbes isothermes sont encore des ellipses dont le plus grand diamètre est parallèle à la grande diagonale de la base. Le rapport des diamètres est de 1,13, moyenne de cinq expériences.

Plaque n° 3. Cette plaque est normale à la base du prisme, et parallèle à sa grande diagonale; l'épaisseur est de 1 millimètre; la forme, celle d'un trapèze de 20 millimètres de hauteur sur 25 millimètres de base moyenne. Les courbes

se brise, et le contour isotherme total se compose d'une portion d'ellipse et d'une courbe dont la nature serait difficile à définir, et qui coupe l'ellipse sous un certain angle: de sorte qu'on remarque en chacun de ces points d'intersection un *jarret* bien prononcé. Dans les cristaux dont le plan d'hémitropie est parallèle à celui du clivage sec, les directions de conductibilité maximum ne sont inclinées que de 16 degrés à droite et à gauche de la ligne de jonction. Les axes des deux ellipses ne sont donc pas très-écartés l'un de l'autre. J'ai percé, sur cette ligne de jonction, un cristal venant de Bex et que je dois à M. Descloizeaux, et j'ai reconnu que, dans ce cas, le rebroussement rentrant de la courbe en cœur est à peine sensible, tandis que le rebroussement saillant est très-facilement reconnaissable.

Les expériences précédentes établissent toutes clairement que, dans tous les cristaux qui se rapportent au prisme rectangulaire ou rhomboïdal oblique, l'axe unique de symétrie, c'est-à-dire, dans le premier cas, une parallèle à l'arête perpendiculaire aux deux autres, et, dans le second cas, une parallèle à la diagonale de la base perpendiculaire à l'arête oblique, coïncide toujours avec un axe principal de conductibilité. Les deux autres axes de conductibilité sont dans un plan perpendiculaire à cette droite; mais affectent dans ce plan des directions que rien ne pourrait faire prévoir à priori, parce qu'on doit les considérer comme de véritables résultantes, et qu'elles ne sont liées à aucune ligne de symétrie.

La séparation des axes thermiques et des axes d'élasticité optique s'observe facilement sur le gypse, où elle atteint 34 degrés; elle serait probablement beaucoup plus faible dans les cristaux d'augite. Il est peu présumable, en effet, que les variétés de pyroxène, augite et diopside, diffèrent beaucoup de propriétés, sous ce rapport. Or les expériences de M. Miller nous ont appris que les axes d'élasticité optique faisaient, dans cette dernière substance, des angles

respectivement égaux à 33° 54′ et 40° 53′ avec la petite diagonale et avec l'arête oblique de la forme primitive. Les deux directions paraissent assez différentes dans le feldspath.

Cristaux du système prismatique non symétrique.

Je n'ai fait sur ces cristaux que des essais non concluants, parce que je n'ai pu me procurer d'échantillons convenables d'aucun des minéraux appartenant à ce système. Le sulfate de cuivre est impropre aux expériences, à cause de son eau de cristallisation; quelques autres produits chimiques sont en cristaux trop petits : je n'ai donc pu opérer que sur trois lames de bichromate de potasse parallèles aux trois clivages inclinés l'un à l'autre d'environ 91° 42′, 81° 38′ et 83° 35′.

Sur le bichromate, l'ellipticité des courbes est à peu près insensible. Toutes les analogies portent néanmoins à penser que les surfaces isothermes propres à ce système cristallin doivent être des ellipsoïdes à trois axes inégaux, dont la direction, généralement différente de celle des axes d'élasticité optique, n'est pas assignable à priori, parce que ces formes ne possèdent aucune ligne de symétrie.

Conclusions.

Il ne sera peut-être pas inutile de rapprocher maintenant les résultats établis dans les différentes parties de ce travail. On peut les résumer de la manière suivante :

1°. Dans tous les milieux constitués comme les cristaux du système régulier, la conductibilité est égale en tous sens, et les surfaces isothermes sont des sphères: les cristaux du système régulier ne diffèrent pas en cela de tous les milieux qu'on appelle *homogènes*.

2°. Dans tous les milieux constitués comme les cristaux du système prismatique droit à base carrée, ou du système rhomboédrique, la conductibilité prend une valeur maxi-

mum ou minimum dans une direction parallèle à l'axe de figure; elle est égale dans toutes les directions perpendiculaires à cet axe, et les surfaces isothermes sont des ellipsoïdes allongés ou aplatis de révolution autour de la ligne de symétrie.

3°. Dans tous les milieux constitués comme les cristaux qui pourraient être rapportés à un prisme droit rectangulaire, la conductibilité prend trois valeurs, maximum, moyenne et minimum, suivant des directions rectangulaires, toujours parallèles aux axes cristallographiques; et les surfaces isothermes sont des ellipsoïdes dont les trois axes inégaux coïncident en direction avec les trois axes de symétrie.

4°. Dans tous les milieux constitués comme les cristaux qui pourraient être rapportés à un prisme rectangulaire oblique, la conductibilité prend trois valeurs différentes suivant des directions rectangulaires : la première, toujours parallèle à l'axe cristallographique normal aux deux autres; tandis que la seconde et la troisième affectent, dans un plan perpendiculaire à cette droite, certaines directions résultantes, non assignables à priori, parce qu'elles ne se rattachent à aucun axe de symétrie. Les surfaces isothermes sont donc des ellipsoïdes à trois axes inégaux dont un seul a une position déterminable à l'avance.

5°. Dans tous les milieux constitués comme les cristaux du système prismatique non symétrique, il est très-probable que la conductibilité prend trois valeurs, maximum, moyenne et minimum, suivant des directions non déterminables à l'avance, parce que cette forme ne possède aucun axe de symétrie. Les surfaces isothermes sont donc des ellipsoïdes dont les trois axes inégaux ont une position qu'aucune loi connue ne permet jusqu'ici d'assigner à priori.

Il est impossible d'ailleurs de n'être pas frappé de l'identité presque complète de ces lois avec celles qui régissent la

position des surfaces d'élasticité optique dans les milieux cristallisés.

Dans les cristaux du système régulier, la propagation lumineuse, comme la propagation calorifique, est égale en tous sens.

Dans les cristaux du système prismatique droit à base carrée et rhomboédrique, la propagation lumineuse, comme la propagation calorifique, prend une valeur maximum ou minimum, suivant l'axe de figure, et des valeurs égales entre elles dans tous les sens perpendiculaires.

Dans les cristaux du système rectangulaire droit, la propagation lumineuse, comme la propagation calorifique, prend ses trois valeurs principales suivant les trois axes cristallographiques; et, de plus, ces trois directions sont invariables, quelle que soit la couleur de la lumière.

Dans les cristaux du système rectangulaire oblique, la propagation lumineuse, comme la propagation calorifique, prend une de ses valeurs principales suivant l'axe cristallographique normal aux deux autres; et cette direction est, de plus, invariable, quelle que soit la couleur de la lumière. Les deux autres directions, au contraire, ne sont plus les mêmes pour la lumière et la chaleur; mais elles ne sont pas les mêmes, non plus pour les lumières de différentes couleurs.

Dans les cristaux du système non symétrique, enfin, la propagation lumineuse, comme la propagation calorifique, prendrait ses valeurs principales, chacune suivant trois directions qui lui sont propres; ces directions n'étant pas invariables, non plus pour les lumières de différentes couleurs.

On voit donc qu'il suffirait de rendre assez considérables les différences qui existent déjà entre les couleurs extrêmes du spectre pour amener les axes d'élasticité optique, correspondants à quelques-unes d'entre elles, à coïncider avec les axes principaux de conductibilité.

Ces analogies ne sont-elles qu'apparentes et produites seulement par la symétrie des formes, et n'existe-t-il en réalité, entre les phénomènes, aucune connexion originelle; ou bien se présentent-ils, au contraire, comme les conséquences d'une même loi différenciées seulement par des constantes? Ce sont là des questions auxquelles il serait impossible de répondre. Quoi qu'il en soit, on doit regarder maintenant comme parfaitement démontré, que les coefficients de conductibilité, comme les coefficients d'élasticité, de dilatation et de réfraction, peuvent changer dans les milieux cristallisés avec la direction que l'on considère; et il ne paraît pas moins évident que la constitution moléculaire des corps a, sur ces différentes classes de phénomènes, des influences de même ordre qui nous paraîtraient probablement liées entre elles d'une manière très-simple si nous connaissions les lois qui régissent cette constitution elle-même.

MÉMOIRE

Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales;

Par M. EBELMEN.

(Lu à l'Académie des Sciences, le 8 novembre 1847.)

Deux méthodes différentes ont été seules employées jusqu'à présent pour obtenir, par la voie sèche, des combinaisons cristallisées et définies. L'une consiste à soumettre à la fusion ignée les corps simples ou composés, seuls ou mélangés les uns avec les autres, en certaines proportions propres à constituer des combinaisons définies. Il arrive souvent, dans ce cas, que des cristaux se forment et s'isolent au milieu de la masse fondue pendant son refroidissement.

C'est ainsi qu'on a reconnu, soit dans les produits des verreries, soit dans les scories provenant des foyers métallurgiques, diverses combinaisons qu'on a pu isoler, et dont M. Mitscherlich a pu constater la parfaite ressemblance avec des produits du règne minéral. C'est par cette même méthode que M. Berthier a pu préparer un certain nombre de combinaisons cristallisées parmi les borates et les silicates. Elle n'a été appliquée jusqu'à présent qu'à des combinaisons fusibles à la température des foyers auxquels le mélange des matières est exposé.

La seconde méthode ne peut s'employer que pour des combinaisons distillables ou volatiles. Elle est connue depuis longtemps des chimistes sous le nom de sublimation.

Les produits que je vais avoir l'honneur de présenter à l'Académie ont été obtenus par une méthode nouvelle, tout à fait différente des deux précédentes. Le principe en est des plus simples à exposer.

Il s'agissait de trouver une substance qui pût, à une haute température, jouer le rôle que joue l'eau à la température ordinaire, ou à des températures peu élevées, à l'égard des corps qu'elle tient en dissolution. On sait que l'évaporation de cette eau permet d'obtenir, la plupart du temps, des combinaisons cristallisées. Or nous connaissons des corps qui se volatilisent à de très-hautes températures, et qui cependant, à un certain degré de chaleur, lorsqu'ils sont en fusion, sont des dissolvants énergiques pour la plupart des oxydes métalliques. Je citerai l'acide borique, le borate de soude, l'acide phosphorique, les phosphates alcalins. Il était permis de penser qu'en employant l'un de ces corps avec des proportions calculées d'avance de certains oxydes, et exposant le mélange à l'action d'une haute température, dans des vases ouverts, on parviendrait, par l'évaporation lente du dissolvant, à produire des combinaisons cristallisées. L'expérience a complétement confirmé cette prévision.

Je commencerai l'exposé des faits contenus dans ce Mémoire, par ceux qui sont relatifs à la reproduction de divers minéraux qu'on peut considérer comme formés par une combinaison de 1 équivalent d'oxyde à 2 atomes de métal pour 3 atomes d'oxygène, avec 1 équivalent d'oxyde à 1 atome d'oxygène pour 1 de métal.

Ces minéraux, pour la plupart très-durs, et dont plusieurs appartiennent à la catégorie des pierres fines, constituent une famille naturelle qui compte un grand nombre d'espèces, les spinelles, la cymophane, le fer chromé, le fer oxydulé, etc. Tous ces minéraux, à l'exception de la cymophane, sont isomorphes entre eux, et cristallisent généralement en octaèdres réguliers.

J'ai essayé de reproduire quelques-uns de ces minéraux par la méthode dont j'ai indiqué tout à l'heure le principe. Je vais exposer ici les détails de chaque expérience, et les résultats obtenus.

Spinelle.

Le spinelle est, comme on sait, un aluminate de magnésie de la formule

$$Al^2 O^3 Mg O.$$

La nature nous le présente avec différentes couleurs. Le spinelle rouge, le plus estimé des lapidaires, doit sa couleur à $\frac{1}{100}$ environ d'oxyde de chrome. Quand la magnésie est remplacée en partie par du protoxyde de fer, on a des variétés plus ou moins colorées, plus ou moins opaques. Toutes cristallisent en octaèdres réguliers, peu ou point modifiés, à l'exception de la variété connue sous le nom de *pléonaste,* qui cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux.

La dureté du spinelle naturel est de 8; il raye fortement le quartz. Sa densité varie de 3,523 à 3,585.

Au chalumeau, toutes les variétés sont infusibles. Les variétés rouges noircissent et deviennent opaques; en les laissant refroidir, elles prennent, par transmission, une teinte verte, puis leur couleur primitive reparaît.

J'ai cru devoir exposer ici les propriétés du spinelle naturel, afin de pouvoir les comparer immédiatement à celles des cristaux artificiels.

Toutes les combinaisons dont j'aurai à parler ont été obtenues de la manière suivante: Après avoir pesé séparément chacune des matières fixes qui doivent entrer dans la combinaison, et l'acide borique fondu réduit en poudre, et avoir mêlé le tout avec soin, on plaçait la poudre sur une feuille de platine, dans un godet en biscuit de porcelaine, à fond plat et d'une faible profondeur par rapport à son diamètre. Le godet était disposé dans une cazette en terre réfractaire, semblable à celles dont on se sert pour cuire la porcelaine, mais d'un petit diamètre. Ces cazettes étaient largement échancrées d'un côté, afin d'établir une communication facile entre l'atmosphère du four et l'intérieur de l'étui, et d'aider ainsi, par un renouvellement continuel de l'air, au dégagement des vapeurs d'acide borique. Elles étaient exposées devant les alandiers des fours à porcelaine de Sèvres, et y restaient pendant toute la durée de la cuisson. Les produits de l'expérience n'étaient retirés qu'après le complet refroidissement du four.

Spinelle rose. — J'ai préparé cette variété plusieurs fois. Les proportions que j'ai employées dans le plus grand nombre des expériences sont les suivantes :

Alumine..............	6,00 gr (*)
Magnésie..............	3,00
Acide borique fondu....	6,00
Oxyde de chrome vert...	0,10 à 0gr,15.

Après la cuisson, la matière forme généralement une couche rose présentant un bourrelet sur les bords. On distingue des facettes triangulaires équilatérales sur toute

(1) L'alumine avait été préparée au moyen de l'alun ammoniacal précipité par l'ammoniaque, lavée avec soin et calcinée. La magnésie avait été obtenue par la calcination du nitrate.

la surface de ce gâteau; mais si l'on détache le produit de la feuille de platine à laquelle il adhère, on trouve généralement dans les géodes des cristaux roses très-nets et très-brillants, dont on reconnaît aisément la forme avec la loupe. Ce sont des octaèdres réguliers, tronqués sur les douze arêtes, l'octaèdre émarginé de Haüy. La masse raye le quartz avec une grande facilité.

La forme et la dureté des cristaux pouvaient suffire pour établir leur identité avec le spinelle; mais j'ai voulu y joindre les autres caractères spécifiques de densité et de composition.

L'action de l'acide chlorhydrique concentré permet d'isoler avec facilité les cristaux de spinelle. On concasse la matière en petits fragments, et on la traite à chaud par l'acide chlorhydrique plusieurs fois de suite, jusqu'à ce que la liqueur acide n'entraîne plus rien. On enlève ainsi une certaine quantité de magnésie et un peu d'alumine.

La densité de la matière inattaquée par l'acide chlorhydrique, prise sur $0^{gr},846$ de cristaux, a été trouvée de 3,548 à 22 degrés. On a vu plus haut que la densité du spinelle naturel est comprise entre 3,523 et 3,585.

Analyse. — Une certaine quantité de la même matière a été porphyrisée dans un mortier d'acier : la poudre obtenue par décantation a été traitée par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer provenant du mortier.

L'analyse a été faite sur $0^{gr},603$ de cette poudre purifiée et desséchée, en la fondant dans un creuset de platine avec 3 grammes de sulfate de potasse cristallisé (1), auquel on a ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique pur. Le creuset est resté chauffé au rouge vif pendant une heure et demie : on y ajoutait de temps en temps quelques gouttes d'acide sulfurique pur. En reprenant par l'eau, tout s'est dissous. On a ajouté de l'acide chlorhydrique en assez grand excès,

(1) Le bisulfate de potasse du commerce contient généralement de l'alumine et du fer.

puis de l'ammoniaque : l'alumine et l'oxyde de chrome se sont précipités, entraînant une proportion notable de magnésie, malgré la grande quantité de sels ammoniacaux qui existaient dans la dissolution. La liqueur ammoniacale a été mise de côté. Quant au précipité d'alumine, il a été dissous sur le filtre même par de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, puis la liqueur acide a été traitée par un excès de potasse, qui a redissous la majeure partie de l'alumine; mais il en reste dans le précipité formé de magnésie et d'une petite quantité d'oxyde de chrome. La liqueur potassique a été mise de côté. Le précipité a été redissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur traitée de nouveau par l'ammoniaque. Le précipité qui s'est produit a été redissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur, traitée par la potasse, a donné encore un peu de magnésie. J'ai répété ces opérations jusqu'à trois fois, et j'ai fini par obtenir toute la magnésie dans les dissolutions ammoniacales, et toute l'alumine dans la liqueur potassique. On a obtenu l'alumine en traitant la dissolution de potasse par l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. La magnésie a été séparée par le phosphate d'ammoniaque dans une liqueur ammoniacale. Quant à l'oxyde de chrome, il avait été entraîné en grande partie, par l'alumine, en sorte que celle-ci était verdâtre. Une attaque au nitre de l'alumine calcinée et pesée a permis de doser l'oxyde de chrome. Voici les résultats de l'analyse :

		Oxygène.		Rapport.
Alumine..........	71,9	33,5	33,8	3
Oxyde de chrome...	1,2	0,3		
Magnésie........	27,3	10,9		1
	100,4			

Ces résultats conduisent à la formule

$$Al^2O^3MgO.$$

Ils établissent définitivement l'identité entre le rubis spinelle de la nature et les cristaux artificiels. J'ajouterai encore

l'observation suivante à l'appui de cette identité : Les cristaux roses que j'ai préparés, soumis à la flamme du chalumeau, donnent lieu exactement aux mêmes apparences que le spinelle naturel; ils perdent leur couleur rose quand ils sont chauds, passent au vert en se refroidissant, et finissent par redevenir roses quand le refroidissement est complet.

Dans la préparation décrite plus haute, on trouve ordinairement, au centre du gâteau, et au-dessous de la croûte cristalline rose qui en forme la surface extérieure, une certaine épaisseur d'une matière d'un gris verdâtre, un peu bulleuse et sans trace de cristaux. Cette matière est entourée de tous côtés par une enveloppe cristalline rose : elle se dissout en entier dans les acides. C'est du borate d'alumine et de magnésie, dont l'acide borique n'a pu être séparé en raison de la faible durée de l'évaporation, qui est limitée par le temps de la cuisson de la porcelaine. Si l'on repasse la matière une seconde fois au feu, on ne trouve plus d'ordinaire de matière grise au centre du gâteau : tout s'est changé en une matière rose, avec géodes tapissées de cristaux.

Les proportions d'alumine et de magnésie que j'ai indiquées plus haut, comme étant celles dont je me suis servi le plus habituellement dans mes expériences, ne correspondent pas exactement à la formule

$$Al^2O^3\,MgO.$$

La magnésie s'y trouve très-notablement en excès. J'ai cru remarquer que cette circonstance facilitait le développement de la cristallisation. Le borate de magnésie, étant fusible et indécomposable à la chaleur du four à porcelaine, reste disséminé entre les cristaux : la digestion avec l'acide chlorhydrique étendu les en débarrasse complétement.

Spinelle bleu. — En substituant à l'oxyde de chrome, dans la préparation précédente, une très-petite quantité d'oxyde de cobalt, on obtient des cristaux colorés en

bleu. Voici les proportions qui ont été employées dans trois expériences :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	gr	gr	gr
Alumine.............	5,00	6,50	6,00
Magnésie............	2,40	2,50	3,00
Oxyde de cobalt.......	0,20	0,10	0,04
Acide borique fondu...	4,70	5,00	6,00

Le n° 1 s'est étendu sur la feuille de platine en laissant au milieu du bourrelet qui forme le bord extérieur du gâteau un sillon dans lequel des cristaux d'un bleu foncé se sont développés. Ces cristaux sont assez gros et assez nets pour qu'on puisse reconnaître leur forme à la vue simple. Ce sont des octaèdres réguliers légèrement tronqués sur les arêtes. Ils rayent facilement le quartz.

Le centre du morceau est entièrement formé par une pâte rosée, au milieu de laquelle on distingue un grand nombre de cristaux en voie de formation. Quelques-uns de ces cristaux ont plus d'un millimètre de côté. La manière dont ils se forment au milieu de la pâte rosée qui les entoure est clairement indiquée par leur aspect. Ils se présentent sous forme de tétraèdres creux, dont la pointe s'enfonce dans le liquide, et dont la coupe intérieure offre une suite de gradins, disposition qui a de l'analogie avec celle des trémies qui se forment à la surface des chaudières de salinage. La matière rose est évidemment l'*eau mère* dans laquelle nageaient les cristaux à la fin de l'opération.

Le mélange n° 2, dans lequel l'alumine et la magnésie sont associées équivalent à équivalent, a donné une masse bleue, cristalline sur toute sa surface, et présentant des cristaux très-nets dans les cavités qui se trouvent près des bords. Au centre du morceau, la couche bleue était très-mince; elle recouvrait une matière rose non cristallisée, formée par du borate d'alumine, de magnésie et de cobalt.

Le n° 3 a donné des résultats à peu près semblables

à ceux du n° 1, à cela près que les cristaux sont d'un bleu beaucoup moins foncé. Ce sont aussi des octaèdres émarginés, dont plusieurs se détachent très-nettement de la surface des géodes qui les contiennent. Ils rayent fortement le quartz.

On peut isoler les cristaux de la pâte par le procédé que j'ai indiqué en parlant du spinelle rose, l'action de l'acide chlorhydrique. J'ai fait cette opération pour le produit de l'expérience n° 1. La densité des cristaux a été trouvée, à 19 degrés, de 3,542 : elle est presque identique à celle du spinelle rose donnée plus haut.

Analyse. — J'ai fait une analyse de ces cristaux bleus sur $0^{gr},381$ de poudre obtenue par le broyage dans un mortier d'acier et la lévigation suivie d'un traitement par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer détaché du mortier. L'attaque a été faite par 2 grammes de sulfate de potasse cristallisé, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après une heure de fusion dans le creuset, on a repris par l'eau : tout s'est dissous. La séparation de l'alumine et de la magnésie s'est effectuée comme dans l'analyse du spinelle rose. Il a fallu faire trois traitements successifs par l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique et la potasse, pour séparer complétement les deux corps. L'oxyde de cobalt se trouvait à peu près en totalité dans les liqueurs ammoniacales qui renfermaient la magnésie; on l'a séparé par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis dosé à l'état d'oxyde. La magnésie a été précipitée ensuite par le phosphate d'ammoniaque; l'alumine a été séparée de sa dissolution dans la potasse à la manière ordinaire. Après la calcination, elle a présenté une teinte bleue très-pâle; ce qui prouve qu'elle avait entraîné une trace de cobalt.

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

		Oxygène.		Rapports.
Alumine	73,2	34,2		3
Magnésie	26,0	10,4	10,8	1
Oxyde de cobalt	1,7	0,4		
	100,9			

Cette composition conduit à la formule du spinelle

$$Al^2O^3(MgO, CoO).$$

Je n'ai point analysé les cristaux obtenus dans les expériences n° 2 et n° 3, mais il ne peut y avoir aucun doute sur leur véritable nature. L'oxyde de cobalt, dans ces combinaisons, est excessivement colorant, puisque les cristaux obtenus dans l'expérience n° 3, qui sont encore très-fortement colorés, ne contiennent pas plus de 4 millièmes d'oxyde. Cette faible proportion d'oxyde de cobalt paraît avoir facilité le développement de la cristallisation. Les cristaux de spinelle bleu obtenus dans les trois expériences qui précèdent sont généralement reconnaissables à l'œil nu; les cristaux roses, quoique également nets, sont presque tous d'un volume trop faible pour qu'on puisse en reconnaître la forme autrement qu'avec la loupe.

Spinelle noir. — On sait que, dans le spinelle noir, une partie de la magnésie est remplacée par une proportion équivalente de protoxyde de fer. J'ai essayé de reproduire une combinaison analogue en mêlant ensemble

	gr
Alumine	4,45
Magnésie	1,60
Peroxyde de fer	0,64
Acide borique fondu	4,00

Après le passage au four, j'ai obtenu une masse noire, à surface cristalline, qui présentait sur les bords, dans les cavités, des cristaux octaédriques réguliers, dont on reconnaît la forme avec la loupe. Au-dessous de la couche talline, on trouve, comme dans les expériences précé-

dentes, une substance d'apparence pierreuse, un peu bulleuse, mais sans cristaux : c'est du borate d'alumine de magnésie et de fer, dont l'acide n'est pas volatilisé.

Les cristaux noirs rayent fortement le quartz. Je n'ai pas essayé de les isoler du reste de la matière, mais on y arriverait facilement, sans doute, par les procédés chimiques qui ont servi pour le spinelle rose ou le spinelle bleu.

Spinelle incolore. — J'ai mélangé, dans cette expérience :

	gr
Alumine	6,00
Magnésie	2,50
Carbonate de chaux	1,00
Acide borique fondu	6,00

Le mélange, passé au four à porcelaine, a donné une masse blanche, d'aspect pierreux au centre, mais présentant sur les bords plusieurs cavités géodiques dans lesquelles on distingue, même à l'œil nu, des cristaux octaédriques réguliers, parfaitement diaphanes et incolores. Ces cristaux rayent facilement le quartz. Ils ressemblent tout à fait, à la couleur près, aux produits des expériences précédentes.

Cymophane.

La cymophane, d'après les analyses de M. Awdejew et de M. Damour, est un aluminate de glucine, dont la formule

$$Al^2O^3\,GlO$$

est semblable à celle du spinelle. Mais les minéraux ne sont pas isomorphes, puisque la cymophane cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit. La dureté de la cymophane est représentée par le nombre 8,5; elle raye la topaze. La densité des cristaux du Brésil a été trouvée, par M. Awdejew, de 3,733.

Les proportions que j'ai employées pour reproduire cette espèce sont les suivantes :

Alumine un peu ferrugineuse....	6gr,00
Glucine....................	1,62
Acide borique fondu............	5,00

Le mélange a été passé au four à porcelaine. La perte en poids s'est élevée à 4gr,53. Il ne restait donc dans la matière que 0gr,47 d'acide borique, si toutefois il n'y a eu ni alumine ni glucine entraînées; ce qui paraît, du reste, très-probable.

Toute la surface de la matière, après la cuisson, est rude au toucher; elle est couverte d'aspérités cristallines. En la détachant de la feuille de platine sur laquelle elle repose, on trouve dans la masse beaucoup de cavités tapissées de cristaux. Le centre du gâteau avait seul gardé l'aspect pierreux.

La matière possède la dureté de la cymophane; elle raye fortement le quartz, et très-nettement la topaze. Elle est tout à fait infusible au chalumeau. J'ai isolé les cristaux en concassant la partie cristalline, qui forme plus des trois quarts de la matière, et la traitant par l'acide sulfurique concentré et chaud à plusieurs reprises, jusqu'à ce que l'acide n'enlevât plus d'alumine ni de glucine. Ce qui reste après cette opération est une poudre cristalline d'un grand éclat, qui, examinée au microscope, sous un grossissement de quarantè à quarante-cinq fois, présente des cristaux bien diaphanes et d'une grande netteté.

Ces cristaux paraissent avoir exactement la même forme que certains cristaux du Brésil.

La figure ci-après, extraite du Mémoire de M. Descloizeaux (1) sur la cristallisation de la cymophane, donne une idée exacte de la forme des cristaux artificiels que j'ai obtenus.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIII, page 329.

On reconnaît très-nettement au microscope la base P du prisme et les modifications a^1, $b^{\frac{1}{2}}$, $e^{\frac{1}{2}}$, qui forment une bordure à huit faces autour de la base P. Je n'ai pu réussir à apercevoir les faces du prisme m, m; mais elles n'ont sur les cristaux naturels qu'un très-faible développement. J'ai observé les faces verticales g sur quelques cristaux; mais ces prismes sont, en général, fort aplatis.

On reconnaît distinctement sur les cristaux les traces d'un clivage parallèle à la base, clivage qui existe sur les cristaux naturels.

On voit que, sous le rapport de la forme, les cristaux artificiels de cymophane paraissent identiques aux cristaux naturels les plus nets. La densité les en rapproche également. En opérant à trois reprises différentes sur $0^{gr},960$ de cristaux purifiés par l'acide sulfurique, j'ai obtenu pour la densité les nombres 3,720, 3,736, 3,727. J'ai dit plus haut que M. Awdejew avait trouvé 3,733 pour la densité de la cymophane du Brésil; les deux déterminations sont donc identiques.

Pour établir d'une manière plus complète encore l'identité de ces cristaux avec les cristaux naturels, j'en ai fait une analyse sur $0^{gr},704$ de poudre broyée dans un mortier d'acier, et purifiée par l'acide chlorhydrique. Elle a été chauffée pendant deux heures au rouge naissant, dans un creuset de platine, avec 5 grammes de sulfate de potasse additionnés d'acide sulfurique pur. Après l'attaque, la matière s'est dissoute complétement dans l'eau; la liqueur a été précipitée par l'ammoniaque. On a obtenu un précipité volumineux qui a été redissous, sur le filtre même, dans l'acide chlorhydrique. La liqueur chlorhydrique a été traitée

par la potasse en excès, qui a tout redissous, sauf quelques flocons d'oxyde de fer. On a filtré; la liqueur alcaline a été étendue d'eau et soumise à une ébullition prolongée, pour en séparer la glucine par le procédé de Gmelin. La glucine obtenue a été filtrée et lavée; après l'avoir calcinée et pesée, je l'ai redissoute dans un acide, et j'ai constaté qu'elle se redissolvait complétement dans le carbonate d'ammoniaque.

L'alumine a été séparée de la liqueur alcaline au moyen de l'acide chlorhydrique et du sulfhydrate d'ammoniaque.

En résumé, les $0^{gr},704$ de matière cristalline ont donné, sur 100 :

Alumine...........	80,25
Glucine...........	20,03
Oxyde de fer.......	0,14
	100,42

Ces proportions concordent exactement avec celles qui correspondent à la formule

$$(Al^2O^3,GlO),$$

qui donne :

Alumine.......	642	80,25
Glucine........	158	19,75
		100,00

Enfin, d'après les bienveillantes indications de M. Biot, j'ai cherché à constater si les cristaux artificiels de cymophane agissaient sur la lumière polarisée à la manière des cristaux parfaits. Quelques cristaux ont été mis dans une mince couche d'eau contenue entre deux verres, et placés sous l'objectif d'un microscope polarisant entre deux prismes de Nicol. Les sections principales des deux prismes de Nicol étant perpendiculaires entre elles, le champ du microscope était obscur; mais les cristaux de cymophane se détachaient en clair sur le fond noir, ce qui montrait déjà qu'ils agissaient sur le plan de polarisation des rayons lumineux. L'interposition d'une lame sensible de chaux sulfatée a fait paraître le champ de la vision d'un violet bleuâtre, sur lequel les cristaux se dé-

tachaient en vert ou en rouge, suivant les positions angulaires données à leurs axes. Ce fait établissait leur constitution cristalline plus précisément encore que par leur action directe sur un faisceau blanc.

J'ai préparé plusieurs autres aluminates par le procédé qui a servi à obtenir les combinaisons précédentes.

Aluminate de manganèse. — Pour obtenir cette combinaison, on a mêlé :

	gr
Alumine...............	3,30
Protoxyde de manganèse...	2,27
Acide borique fondu......	2,25

L'alumine et le protoxyde de manganèse sont entre eux dans le rapport indiqué par la formule

$$Al^2O^3, MnO.$$

On a obtenu, après la cuisson, une matière d'un brun noir, bulleuse, et présentant dans les cavités de larges lames, qui sont brunes et transparentes quand elles sont très-minces, mais qui paraissent complétement noires quand elles ont une certaine épaisseur. Ces lames cristallisées paraissent appartenir au système régulier, car on y distingue en plusieurs points des triangles équilatéraux, et toutes les stries qu'on observe sur les lames se croisent sous l'angle de 60 ou de 120 degrés. La partie lamelleuse raye fortement le quartz. Il est probable qu'elle constitue le spinelle manganésien Al^2O^3, MnO, qui n'a pas été rencontré jusqu'à présent dans le règne minéral.

Aluminate de fer. — J'ai obtenu cette combinaison en mêlant ensemble :

	gr
Alumine..............	3,30
Peroxyde de fer.........	2,57
Acide borique fondu......	2,50

La surface de la matière était à peu près entièrement

recouverte de lames entrecroisées d'un brun clair, transparentes, ou du moins fortement translucides, qui présentent aussi des indications nettes de triangles équilatéraux. Ces lames ressemblent beaucoup à celles obtenues dans la préparation précédente : elles rayent fortement le quartz. Elles recouvrent une masse brunâtre d'aspect résinoïde, peu dure, qui est le borate d'alumine et de protoxyde de fer.

L'aluminate de fer Al^2O^3, FeO a été récemment trouvé dans la nature par M. Zippe, et signalé aux minéralogistes sous le nom de *hercinite*.

On connaît, sous le nom de *dysluite*, un minéral venant de Sterling, dans la Nouvelle-Jersey, qui est cristallisé en octaèdres réguliers, et que l'on représente comme un aluminate de protoxyde de fer, de manganèse et de zinc. Sa dureté est beaucoup moins grande que celle du spinelle; elle varie de 4,5 à 5, tandis que la dureté des aluminates de fer et de manganèse isolés est de 8. Cette singulière anomalie fait désirer d'examiner de plus près la composition de la dysluite, pour fixer sa place dans la classification.

Aluminate de cobalt. — On a mêlé :

	gr
Alumine...............	3,30
Oxyde de cobalt.........	2,40
Acide borique fondu......	2,25

Le mélange a été placé sur du platine, dans un godet en biscuit, et chauffé au four à porcelaine. Après la cuisson, la feuille de platine était recouverte de cristaux d'un bleu tellement foncé, qu'ils paraissent noirs. Ces cristaux sont des octaèdres réguliers sans modification. Leur dureté ne doit pas différer beaucoup de celle du quartz; ils le rayent, mais assez difficilement; ils sont moins durs déjà que les combinaisons précédentes.

L'oxyde de cobalt et l'alumine ayant été mélangés dans les proportions qui constitueraient la combinaison Al^2O^3, CoO,

il n'est pas douteux que les cristaux octaédriques produits ne représentent ce composé.

Aluminate de chaux. — Pour obtenir ce produit, j'ai mêlé :

Alumine	5^{gr}
Carbonate de chaux ...	5
Acide borique fondu...	5

L'alumine et le carbonate de chaux sont à très-peu près dans le rapport de leurs équivalents (642 à 625).

La matière présentait sur les bords, après la cuisson, de larges lames cristallisées, semblables pour la forme à celles que j'ai signalées en parlant des aluminates de manganèse et de fer : elles paraissent appartenir au système régulier ; leur dureté est la même que celle des autres spinelles. Elles rayent le quartz sans difficulté.

Ces lames constituent probablement le spinelle à base de chaux. Le temps ne m'a pas permis encore de les isoler pour en prendre la densité et les soumettre à l'analyse.

Aluminate de baryte. — Pour obtenir cette combinaison, on a mêlé :

Alumine	5^{gr}
Carbonate de baryte...	10
Acide borique fondu...	5

L'alumine et le carbonate de baryte sont, dans la matière, à peu près dans les mêmes rapports que leurs équivalents (642 et 1231).

Le produit obtenu, après le passage au four, s'était étendu en couche parfaitement lisse sur le platine. Il était transparent, incolore et d'un grand éclat, mais traversé par des plans de fractures qui se croisent dans tous les sens. La surface est bien continue, mais on n'y remarque pas, comme dans le cas des aluminates de chaux, de fer et de manganèse, de stries indiquant par leurs angles de croisement le système cristallin des lames. On peut s'assurer

cependant que cette surface est cristallisée. En brisant le morceau, on reconnaît que toute sa surface est recouverte par des lamelles très-minces qui se séparent facilement de la masse vitreuse qui se trouve au-dessous. Ces lamelles sont parfaitement transparentes et d'une très-grande dureté ; elles rayent le quartz, et même la topaze. La masse vitreuse et éclatante qui se trouve au-dessous ne raye pas le quartz.

Ces lames transparentes et si dures agissent sur la lumière polarisée d'une manière analogue aux cristaux de cymophane, mais avec beaucoup plus d'énergie. Leur mode d'action montre qu'elles sont en masses groupées, sur lesquelles on aperçoit quelques prolongements de cristaux définis, dont les formes diffèrent du système régulier ; ce résultat les distingue nettement des autres aluminates.

Chromites.

On peut produire, par la méthode décrite plus haut, diverses combinaisons du sesquioxyde de chrome avec les bases. On n'a trouvé jusqu'à présent, dans la nature, qu'une seule de ces combinaisons qui constitue le seul minerai de chrome important, le fer chromé.

Les minéralogistes ne sont pas encore parfaitement d'accord sur la véritable constitution du fer chromé. La cristallisation de ce minéral, qu'on trouve, quoique rarement, en octaèdres réguliers, tend à le rapprocher des spinelles. Sa composition est toujours assez complexe : on y trouve de la magnésie, de l'alumine, avec les oxydes de chrome et de fer, quelquefois même, mais seulement dans les variétés compactes, de la silice. Si l'on réunit l'alumine avec l'oxyde de chrome, la magnésie avec le fer supposé à l'état de protoxyde, les analyses faites par M. Abich conduisent à la formule

$$(Cr^2O^3, Al^2O^3), \quad (FeO, MgO),$$

qui est analogue à celle du spinelle. Les expériences dont il

va être question confirment complétement cette analogie entre la formule du spinelle et celle du fer chromé; elles lèveront, je l'espère, tous les doutes qui pourraient rester encore sur la véritable composition de cette dernière espèce. J'ai préparé, en effet, du fer chromé ne renfermant ni alumine ni magnésie, et présentant tous les caractères extérieurs des combinaisons dans lesquelles existent les bases réunies ou isolées. Voici les données de ces expériences. On a mélangé :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	gr	gr	gr
Oxyde vert de chrome.....	7,50	5,00	5,00
Alumine................	1,60	»	»
Peroxyde de fer..........	3,00	2,50	3,00
Magnésie................	1,10	0,55	»
Acide borique............	8,00	6,00	8,00
Acide tartrique (1)........	1,50	1,00	1,00

Ces trois mélanges ont été placés sur des feuilles de platine, et exposés à la plus forte chaleur des fours à porcelaine.

Le n° 1 a donné une masse noire à surface inégale, et remplie de cavités. Toute la surface présente une multitude de points brillants qu'on reconnaît aisément au microscope pour des octaèdres réguliers, sans aucune modification. Leur dureté est à peu près la même que celle du quartz; ils le rayent, mais difficilement. La matière renferme quelques grains attirables au barreau aimanté; l'ébullition avec l'acide chlorhydrique et l'eau régale l'attaque à peine. La liqueur ne contient qu'un peu de fer, d'alumine et de magnésie sans chrome. En traitant à plusieurs reprises par l'acide sulfurique mêlé d'acide fluorhydrique, et chauffant pour volatiliser l'excès d'acide, puis reprenant par l'eau bouillante, on dissout à la fois du

(1) L'acide tartrique est employé comme réductif pour le peroxyde de fer.

chrome, du fer, de l'alumine et de la magnésie; le résidu est noir, cristallin, et ne se distingue pas à l'aspect de la matière non attaquée : il ne renferme plus de grains attirables au barreau aimanté. Du reste, l'attaque par l'acide sulfurique est extrêmement lente; le fer chromé naturel, soumis à l'action des acides, se comporte de la même manière.

J'ai pris la densité de la matière purifiée par un traitement fait à trois reprises avec un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique; ce traitement lui a fait perdre les 40 pour 100 environ de son poids, et la matière aurait continué à l'attaquer par d'autres traitements faits de la même manière. La densité a été trouvée égale à 4,79; la densité de la matière, purifiée par une longue ébullition avec l'eau régale, traitement qui ne lui a fait perdre que 10 pour 100 de son poids, a été trouvée égale à 4,64, à 16 degrés.

Analyse. — J'ai fait une analyse sur $0^{gr},636$ de la matière dont la densité a été trouvée de 4,79. Elle a été chauffée pendant deux heures, dans le creuset d'argent, avec 4 grammes de potasse pure et $1^{gr},50$ de nitre. On a repris par de l'eau rendue alcaline (liqueur A). Le résidu insoluble a été repris par l'acide chlorhydrique (liqueur B). Il est resté une petite quantité de matière qu'on a lavée à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque pour dissoudre le chlorure d'argent; ce qui reste est d'un brun noir, et pèse calciné, $0^{gr},014$: c'est du fer chromé qui n'a pas été attaqué. On n'a donc opéré que sur $0^{gr},622$ de substance.

La liqueur A a été saturée par l'acide nitrique, et précipitée par l'ammoniaque. L'alumine obtenue a été lavée à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque pour enlever l'acide chromique qu'elle aurait pu entraîner. Toutefois, après calcination, elle était un peu verdâtre, ce qui tenait à une petite quantité d'oxyde de chrome. Je me suis assuré, du reste, par une attaque au nitre, que cette quantité de chrome entraînée était très-faible.

La liqueur A, précipitée par l'ammoniaque, a été sursaturée par l'acide chlorhydrique, et bouillie avec de l'acide sulfureux pour ramener l'acide chromique à l'état de sesquioxyde; on a précipité ensuite la liqueur par l'ammoniaque.

La liqueur B, contenant du fer et de la magnésie, a été précipitée par l'ammoniaque; la magnésie a été précipitée par le phosphate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée. Le précipité de peroxyde de fer, calciné et pesé, a été repris par l'acide chlorhydrique pour y rechercher l'alumine et la magnésie qu'il aurait pu entraîner: on n'y a pas trouvé d'alumine, mais seulement un peu de magnésie.

Les résultats de l'analyse sont :

		Oxygène.	
Sesquioxyde de chrome (1).....	62,22	19,47	23,07
Alumine....................	7,71	3,60	
Protoxyde de fer.............	26,04	5,78	7,17
Magnésie....................	3,47	1,39	
	99,44		

Ces résultats sont suffisamment d'accord avec la formule

$$(Cr^2O^3, Al^2O^3), \quad (FeO, MgO).$$

Mais il est à remarquer que l'alumine et la magnésie se trouvent contenues dans la substance en proportions beaucoup moindres qu'on n'aurait pu le penser, d'après la composition du mélange n° 1.

Le mélange n° 2 a donné une matière d'aspect tout à fait semblable au précédent: elle paraît entièrement formée de petits cristaux noirs brillants qu'on reconnaît au microscope comme étant des octaèdres réguliers. L'acide chlorhydrique ne les attaque pas; l'acide sulfurique concentré les attaque, mais très-faiblement. La poussière est noire et non attirable à l'aimant. Les réactions au chalumeau sont celles du fer chromé.

(1) L'équivalent du chrome étant de 328; le fer, 350; la magnésie, 250.

Le mélange n° 3, qui ne renferme que de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de fer et de l'acide borique, a donné, après la cuisson, une matière noire cristalline, friable, qui pesait 7gr,80; ce qui prouve que l'acide borique a été à peu près complétement volatilisé. Cette matière n'est point attirable à l'aimant. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique n'enlève que des traces d'oxyde de fer. Au microscope, on reconnaît que la substance est entièrement composée de cristaux octaèdres; mais ils sont tellement petits, qu'on a peine à distinguer nettement leur forme avec un grossissement de 40 à 45 diamètres.

La densité de la matière, soumise à une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique, a été trouvée de 4gr,97.

Une analyse faite sur 0gr,858 de matière, en la fondant avec 5 grammes de potasse et 1gr,50 de nitre, a donné pour résultat :

Peroxyde de fer.....	40,1
Oxyde de chrome....	62,8
	102,9

et en ramenant le fer à l'état de protoxyde :

		Oxygène.
Protoxyde de fer.........	36,1	8,01
Sesquioxyde de chrome...	62,8	19,65
	98,9	

Cette composition s'éloigne très-notablement de celle qui correspond à la formule

$$Cr^2O^3, FeO,$$

qui donnerait :

Oxyde de chrome........	956,0	68,0
Protoxyde de fer.........	450,0	32,0
	1406,0	100,0

Il est nécessaire d'admettre qu'une portion du fer se trouve à l'état de peroxyde isomorphe avec le sesquioxyde de

chrome. En calculant, d'après cette donnée, les résultats de l'analyse, on trouve pour résultat :

Oxyde vert de chrome.........	62,8	19,65	21,00
Peroxyde de fer..............	4,6	1,35	
Protoxyde de fer..............	31,6	7,00	
	99,0		

Le peroxyde de fer se trouve ici en combinaison intime dans les cristaux de fer chromé, et non à l'état de combinaison séparée avec une partie du protoxyde de fer, car la matière est complétement inattaquable par l'acide chlorhydrique concentré, et ne présente d'ailleurs aucune parcelle attirable à l'aimant.

On voit, par ce qui précède, qu'on peut préparer artificiellement diverses combinaisons qui présentent toutes les caractères minéralogiques et chimiques du fer chromé. La densité seule varie en raison de la composition chimique du produit ; elle augmente à mesure qu'il se rapproche davantage de la formule

$$Cr^2O^3, FeO.$$

Le dernier composé que j'ai préparé, celui dont la formule est

$$(Cr^2O^3, Fe^2O^3) FeO,$$

établit la transition entre le fer chromé et le fer oxydulé ; tandis que les variétés qui contiennent de l'alumine et de la magnésie montrent le passage entre cette espèce et le spinelle. Ces expériences lèveront, je l'espère, tous les doutes qui pourraient rester encore dans l'esprit des minéralogistes sur la véritable place du fer chromé dans la classification générale des espèces.

J'ai pu préparer d'autres chromites par le procédé qui m'a servi à obtenir le chromite de fer.

Chromite de magnésie. — On obtient aisément cette combinaison en mêlant ensemble :

qui donnerait :

Oxyde vert de chrome...	956	79,3
Magnésie..............	250	20,7
	1206	100,0

Le chromite de magnésie est un spinelle dont l'alumine est remplacée par le sesquioxyde de chrome. Sa forme et sa composition le rapprochent également du fer chromé, et apportent une preuve de plus à l'appui de la formule que nous avons admise pour cette espèce.

Le chromite de magnésie n'a point encore été rencontré dans le règne minéral, mais il me paraît bien probable qu'on arrivera à en constater l'existence. On sait, en effet, que le fer chromé se trouve presque toujours en veines et en nids, dans des roches de serpentine ou de stéatite, qui sont très-riches en magnésie. On sait, de plus, que la serpentine contient une quantité notable d'oxyde de chrome, et il est fort possible que le chrome y existe à l'état de chromite de magnésie. On pourrait confondre, à l'aspect, le chromite de magnésie avec le spinelle vert; mais la dureté de ce dernier minéral est beaucoup plus considérable, et sa pesanteur spécifique beaucoup plus faible que celles du chromite de magnésie.

Chromite de manganèse. — En chauffant ensemble :

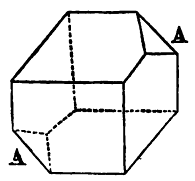
	gr
Oxyde vert de chrome....	3,00
Protoxyde de manganèse..	1,60
Acide borique fondu......	5,00

j'ai obtenu une masse noire, cristalline, ressemblant complétement au fer chromé, et dans laquelle on distingue, au microscope, un amas de petits octaèdres réguliers. Je ne les ai pas encore examinés de plus près, mais ils sont très-probablement les analogues du chromite de fer et du chromite de magnésie.

En chauffant ensemble :

	gr
Oxyde de chrome...........	4
Carbonate de chaux	3
Acide borique fondu.........	5

on obtient une masse fondue, d'un vert sombre, qui raye fortement le quartz et nettement la topaze. Cette masse, traitée par l'acide nitrique étendu, se désagrége complétement, et donne un sable cristallin. La liqueur contient de l'acide borique et de la chaux, sans trace de chrome. Les cristaux, inattaqués par l'acide nitrique, sont d'un vert très-foncé. Examinés au microscope, ils apparaissent presque comme des cubes; mais une troncature triangulaire équilatérale A, A qui n'existe que sur deux angles solides opposés montre qu'ils appartiennent au système rhomboédrique.



Leur poussière est d'un beau vert; leur densité 5,215 est identique à celle de l'oxyde de chrome préparé par M. Vöhler, par la décomposition de l'acide chlorochromique. Enfin, traités par le nitre et la potasse, au creuset d'argent, ils donnent une masse jaune, entièrement soluble dans l'eau; ces cristaux sont donc de l'oxyde de chrome qui se présente sous une des formes du corindon (1), le rhomboèdre basé.

L'oxyde de chrome a cristallisé au milieu de la masse fondue du borate de chaux, sans agir sur lui, circonstance qui distingue nettement les résultats de l'expérience précédente de ceux donnés par les oxydes de fer, de manganèse et la magnésie.

(1) On sait que l'angle du rhomboèdre du corindon est très-voisin de l'angle droit (86° 5').

Les nombreux exemples qui précèdent, montrent qu'il est facile d'obtenir, par l'emploi de l'acide borique comme dissolvant, les nombreux minéraux qui appartiennent au groupe des spinelles. On a vu même que cette méthode permettait de compléter, dès à présent, cette famille naturelle, en y adjoignant divers composés artificiels, que leur forme et leurs caractères physiques et chimiques en rapprochent complétement. C'est ainsi que j'ai pu grouper autour du spinelle magnésien, les aluminates de fer, de manganèse, de cobalt, de chaux, de baryte, et rapprocher du fer chromé les chromites de magnésie et de manganèse. Il y a tout lieu de penser qu'on trouvera quelque jour, dans le règne minéral, quelques-uns de ces composés.

D'autres expériences, que je n'ai pu terminer encore, montrent clairement que l'emploi de l'acide borique permettra de préparer plusieurs silicates parmi ceux qui sont infusibles à la température de nos fourneaux. Les seuls résultats un peu nets que j'aie à signaler en ce moment concernent l'émeraude et le péridot.

Cristallisation de l'émeraude. — On a fondu sur une feuille de platine :

		gr
1°.	Émeraude de l'Oural porphyrisée.....	2,27
	Acide borique fondu...............	1,25
2°.	Émeraude porphyrisée.............	5,00
	Acide borique fondu...............	2,00
	Oxyde de chrome..................	0,05

Le premier mélange a donné une masse pierreuse, bien fondue, dont la surface supérieure présentait un très-grand nombre de petits hexagones réguliers. Le centre seul du morceau ne présentait pas à la surface cette texture cristalline.

Le second mélange a fourni une masse d'un beau vert, boursouflée, et présentant dans les cavités des apparences de cristaux semblables à celles qu'on observe à la surface de l'essai n° 1. Les hexagones réguliers sont parfaitement reconnaissables au microscope, et même à l'aide d'une forte loupe.

La perte en poids a été de 1gr,040 dans la cuisson ; ce qui montre que près de la moitié de l'acide borique a été volatilisé.

Cristallisation du péridot. — On sait que le péridot est essentiellement formé de silice et de magnésie, unies en proportions telles, que les deux corps renferment dans la combinaison chacun la même quantité d'oxygène. Mais on ne connaît jusqu'à présent aucun cristal de péridot exempt de fer ; le protoxyde de fer entre dans la composition du minéral comme élément isomorphe de la magnésie.

Quand le péridot ne contient que 8 à 10 pour 100 d'oxyde de fer, il est infusible au chalumeau ; mais on trouve souvent dans les scories de forges des cristaux isomorphes avec le péridot, et qui sont essentiellement formés de silicate de protoxyde de fer (Si O Fe O), espèce très-fusible et qu'il est facile de reproduire en fondant de la silice et de l'oxyde de fer en proportions convenables ; mais l'infusibilité du silicate de magnésie ne permet pas d'employer le même procédé pour reproduire la combinaison.

On y parvient au contraire aisément en se servant d'acide borique. Voici les proportions que j'ai employées :

	gr
Silice..................	2,00
Magnésie...............	2,50
Peroxyde de fer.........	0,30
Acide borique fondu......	4,00
Acide tartrique..........	0,30

Le mélange a été passé au four dans les mêmes condi-

tions que tous les précédents. On a trouvé après la cuisson, au centre de la feuille de platine, une masse de cristaux transparents et d'un jaune verdâtre, groupés les uns à côté des autres en un seul faisceau. Ces cristaux ont la forme de longs prismes à six faces dont la base est remplacée par un biseau. Ils rayent le verre, mais non le quartz; leur poussière s'attaque aisément par l'acide chlorhydrique avec dépôt de silice. La dissolution, évaporée à siccité et traitée par l'alcool absolu, n'a pas donné de traces d'acide borique. Ils sont complétement infusibles au chalumeau.

Tous ces caractères appartiennent au péridot: ajoutons-y que les proportions respectives de silice, de magnésie et d'oxyde de fer qui ont été introduites dans le mélange, sont très-exactement celles qui constitueraient la combinaison SiO (MgO, FeO); et comme nous n'avons pas trouvé d'acide borique dans les essais chimiques faits sur les cristaux, il y a tout lieu de penser qu'ils présentent la composition du péridot. Il me reste à établir l'identité de forme de ces cristaux avec les cristaux naturels, et à en faire l'analyse complète; le temps m'a manqué jusqu'à présent pour terminer cette recherche (1).

Quoi qu'il en soit, on voit clairement, par les deux exemples que je viens de citer, que l'emploi de l'acide borique comme dissolvant peut être également appliqué à la production de silicates cristallisés, infusibles à la température de nos fourneaux. Il y aura sans doute quelques études à faire, quelques tâtonnements, avant d'arriver, dans chaque cas, à obtenir des cristaux nets. La proportion la plus convenable pour le dissolvant, l'emploi d'un excès de silice ou d'un excès de l'une ou de l'autre des bases qui doivent entrer dans la combinaison, sont autant de conditions à déterminer. On sait que certains sels ne cristal-

(1) Depuis que ce Mémoire a été rédigé, j'ai préparé par la même méthode un péridot sans oxyde de fer SiO, MgO en cristaux limpides, parfaitement terminés et identiques avec les cristaux naturels.

lisent pas facilement dans l'eau pure; les uns ne donnent des cristaux qu'en présence d'un excès d'acide, les autres qu'en présence d'un excès de base. Il y a tout lieu de croire que des effets analogues se produiront avec l'acide borique comme dissolvant dans les évaporations faites à des températures très-élevées.

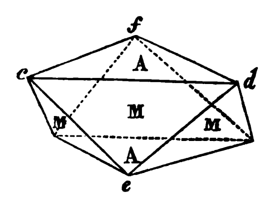
Emploi du borax comme dissolvant.

Cristallisation du corindon.—Le seul résultat dû à l'emploi du borax que je puisse citer en ce moment est relatif à la cristallisation de l'alumine. On sait que l'alumine cristallisée constitue le corindon, le plus dur de tous les minéraux après le diamant. M. Gaudin a déjà obtenu une matière ayant la dureté du corindon en faisant fondre l'alumine au jet de la flamme produite par la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène. La méthode que j'ai employée est essentiellement différente de celle de M. Gaudin; elle n'exige qu'une température équivalente à celle qu'on développe très-facilement dans les grands appareils métallurgiques.

J'ai essayé d'abord de faire cristalliser l'alumine en employant de l'acide borique et opérant de la même manière que dans les expériences précédentes. L'alumine est toujours restée pulvérulente, et le poids du résidu prouvait que la totalité de l'acide s'était volatilisée pendant l'expérience, même quand on employait 3 à 4 parties d'acide borique fondu pour 1 partie d'alumine seulement. L'affinité des deux corps paraît insuffisante pour retenir l'acide borique jusqu'à la température où l'alumine pourrait cristalliser au sein de la masse fondue.

J'ai employé alors un dissolvant un peu plus fixe que l'acide borique, le borax. Après quelques essais infructueux où la proportion de borax avait été évidemment trop faible pour faire entrer la matière en fusion complète, j'ai été conduit à employer 4 parties de borax fondu, réduit en

poudre, pour 1 partie d'alumine. Le mélange auquel j'ai ajouté $\frac{1}{100}$ du poids de l'alumine, en oxyde de chrome, a été placé sur une feuille de platine dans un vase ouvert, et exposé devant un des alandiers du four à porcelaine. Le produit de cette opération, que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie, présente un grand nombre de petits cristaux transparents, et d'un beau rouge de rubis, disséminés au milieu d'une masse vitreuse. Cette matière raye nettement la topaze; sa dureté est donc comparable à celle du corindon. On peut isoler les cristaux de la matière vitreuse dans laquelle ils sont disséminés, en la laissant en digestion, à 70 à 80 degrés, dans de l'acide chlorhydrique étendu. On dissout ainsi de l'acide borique, de la soude et de l'alumine. Les petits cristaux rouges se séparent; ils sont complétement inattaquables par tous les acides. Mais les plus nets sont ceux qui restent adhérents à la feuille de platine. On aperçoit distinctement leur forme au microscope, avec un grossissement de 40 à 45 diamètres: la plupart d'entre eux présentent le rhomboèdre basé, qui est, comme on sait, une des formes sous lesquelles on trouve la télésie. On voit distinctement la face de troncature A, qui est un triangle équilatéral, et les faces M du rhomboèdre, coupées par moitié, et se réduisant à un triangle *cde* presque rectangle en *e*; mais on reconnaît pourtant que l'angle *ced* est plus petit qu'un angle droit. Dans la télésie, cet angle plan est de 85° 47′ 40″.



Sur plusieurs des cristaux, on aperçoit sur chacun des angles *c*, *f*, *d*, l'indication de deux petites facettes, dont le

prolongement constituerait un des dodécaèdres à triangles isocèles de la télésie. La face A présente, dans ce cas, un polygone à neuf côtés; mais les côtés de la face de troncature *cdf* restent toujours plus développés que les six autres.

Ces caractères cristallographiques identifient complétement les cristaux dont il s'agit avec le corindon hyalin des minéralogistes.

Les faits que je viens de signaler dans ce Mémoire ont montré l'application, à un grand nombre d'exemples, de la méthode de cristallisation fondée sur l'emploi d'un dissolvant volatil à de hautes températures. Mais le sujet n'est encore qu'effleuré et comporte une longue série de recherches. J'ai l'espoir que cette méthode enrichira la chimie de la voie sèche d'un grand nombre de nouvelles combinaisons. Les expériences déjà exécutées permettent de classer définitivement au nombre des produits chimiques une grande quantité de minéraux, dont plusieurs sont des pierres rares et précieuses. Elles établissent un lien de plus entre deux sciences, la chimie et la minéralogie, dont les points de contact sont déjà si nombreux. Elles ne seront pas inutiles, je l'espère du moins, pour éclairer le géologue dans l'appréciation des causes qui ont présidé à la formation de telle ou telle espèce minérale. En montrant, en effet, que ces espèces, complétement infusibles à la température de nos fourneaux, ont pu cristalliser, à la faveur d'un dissolvant, à des températures de beaucoup inférieures à celle de leur fusion, on peut rendre raison de leur présence dans beaucoup de roches où elles sont associées à des espèces d'une fusibilité bien différente. Je ne prétends nullement que l'acide borique ou les borates aient été, dans tous les cas, le véhicule naturel qui a servi à

opérer la cristallisation de ces espèces ; mais je ne puis m'empêcher pourtant de faire remarquer qu'il existe des localités où l'acide borique se dégage du sein de la terre, entraîné par des courants de gaz et de vapeur d'eau portés à de hautes températures. Chacun connaît les lagoni de la Toscane qui fournissent annuellement au commerce plus de 500000 kilogrammes d'acide borique. Ces dégagements d'acide borique sont en liaison évidente avec les phénomènes volcaniques. L'intérieur du cratère de Vulcano a fourni même de l'acide borique cristallisé. Des lacs contenant du borax en dissolution existent sur la terre en un grand nombre de points, et tout porte à croire que l'acide borique y a été amené par des causes plus ou moins analogues à celles qui donnent naissance aux *suffioni* de la Toscane. Il ne faut pas beaucoup de hardiesse d'esprit, assurément, pour comparer ces grands phénomènes naturels à ce qui se passe dans les expériences que j'ai décrites, et pour arriver à admettre que le dégagement continu de l'acide borique, sous l'influence d'un courant de gaz et de vapeur d'eau, est accompagné de la formation, dans l'intérieur de la terre, d'espèces minérales cristallisées que des soulèvements du sol amèneront peut-être un jour près de la surface. Je n'insisterai pas davantage sur ce point de vue, qui était, du reste, une conséquence toute naturelle des résultats de mon travail.

Je terminerai ce Mémoire en examinant s'il est permis d'espérer qu'on arriverait à reproduire les pierres fines dont je me suis occupé, comme le spinelle, la cymophane, le corindon, sous un volume assez notable pour qu'on puisse en tirer parti. Je ferai remarquer que toutes mes expériences ont été faites dans le four à porcelaine, appareil dont on élève lentement la température jusqu'au blanc naissant, en arrêtant le feu au moment précis où la température a atteint une certaine limite. L'évaporation de l'a-

cide borique ne peut guère avoir lieu que pendant les cinq à six dernières heures de cuisson ; aussi n'ai-je pu opérer, dans toutes mes expériences, que sur quelques grammes de mélange. Il y a lieu de penser qu'en employant une masse plus considérable de matières, et en effectuant l'évaporation du dissolvant dans un appareil entretenu pendant longtemps à une haute température, comme les fours à réchauffer le fer par exemple, on arriverait à produire des cristaux plus volumineux : cette prévision est conforme à toutes les analogies. L'expérience sera facile et fort peu dispendieuse ; mais l'occasion de l'exécuter ne s'est pas présentée jusqu'à présent pour moi, et les résultats, quels qu'ils soient, n'ajouteraient rien à l'intérêt théorique qui peut s'attacher à ce travail.

NOTE SUR LA PHOSPHORESCENCE PRODUITE PAR INSOLATION ;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Dans deux Mémoires insérés, l'un dans la *Bibliothèque universelle de Genève* (août 1842), l'autre dans les *Annales de Chimie et de Physique* (3e série, tome IX, page 314), j'ai étudié l'action du spectre solaire sur les phosphores de Canton et de Bologne (sulfures de calcium et de barium). J'ai fait voir qu'à l'aide de ces deux substances on obtient des résultats différents, mais que l'on observe au moins deux ordres de phénomènes : la partie la plus réfrangible du spectre de H en P au delà du violet (voyez la *Pl. III* des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX) donne une phosphorescence très-vive aux sulfures, tandis que la partie la moins réfrangible depuis G jusqu'en A, et même au delà, éteint la phosphorescence produite par l'action des autres rayons. J'ai reconnu qu'en faisant usage de ces deux phosphores, les effets n'ont pas lieu dans les mêmes parties du spectre ; ainsi, tandis qu'au delà du violet on a en général deux maxima

d'intensité lumineuse avec le phosphore de Canton, on n'en observe sensiblement qu'un seul avec le phosphore de Bologne, préparé en calcinant de la pierre de Bologne, sulfate de baryte, dans des os. Ayant eu l'occasion, cette année, d'étudier de nouveau la phosphorescence du sulfure de calcium préparé dans des conditions différentes, j'ai été à même d'observer des particularités qui intéresseront, je crois, les physiciens; d'autant plus que le sulfure de calcium, préparé de façon à luire différemment, présente, dans le spectre solaire, des effets divers, de même que si l'on opérait à l'aide de substances phosphorescentes de nature différente.

On peut préparer le phosphore de Canton en calcinant au rouge blanc dans un creuset en terre des coquilles d'huître pendant une heure environ; si on les retire alors, puis qu'après avoir été refroidies, on les expose à la lumière du jour sans les broyer, et qu'on les rentre ensuite dans l'obscurité, ces coquilles sont phosphorescentes de diverses couleurs.

Les deux teintes prédominantes sont l'orangé jaune et le vert; il y a quelquefois des fragments bleuâtres. Ces coquilles sont loin d'être aussi lumineuses après cette première calcination que si on les fait calciner de nouveau pendant quinze ou trente minutes avec du soufre ou du persulfure de potassium; alors elles acquièrent une faculté phosphorescente très-grande, et, en général, telle, qu'elles luisent avec une teinte verdâtre très-vive. Lorsqu'on prépare le phosphore de Canton de cette manière, il est nécessairement mélangé de chaux et d'autres matières; on peut donc craindre que l'on ait eu en même temps, et la phosphorescence due au sulfure, et celle qui provient des substances mélangées.

Pour éviter ce mélange, je me suis procuré le sulfure phosphorescent en calcinant au rouge blanc dans un creuset des cristaux de chaux sulfatée entourés de charbon pilé. Lorsque l'on opère de cette manière, on n'est jamais certain du résultat de la préparation: ou la température a été trop élevée ou trop prolongée, et le sulfure n'est pas lumineux; ou bien le feu n'a pas été assez ardent, et le même inconvénient se présente. Il faut alors opérer par tâtonnement, afin d'obtenir le maximum d'effet. Voici la méthode dont j'ai fait usage : Dans un fourneau à réverbère

chauffé au charbon de bois (la température donnée par la houille ou le mélange de charbon de bois et de coke étant trop considérable), on place simultanément à côté l'un de l'autre six creusets préparés de la même manière; lorsque le fourneau est en feu, on retire successivement chacun des creusets toutes les trois, quatre, cinq ou dix minutes, et l'on examine, après le refroidissement, quel est le creuset qui donne le sulfure le plus lumineux. On trouve, de cette manière, que lorsque la transformation du sulfate en sulfure est complète, si la température n'a pas été trop élevée, la substance est très-lumineuse; mais si l'on opère à l'aide de cristaux provenant d'échantillons différents de sulfate, ou bien de fragments provenant d'un même cristal, mais calcinés différemment, on remarque que ces sulfures ne brillent pas de la même manière et avec la même teinte, sans que j'aie pu jusqu'à présent trouver la cause de cette différence. Tient-elle à la présence de substances étrangères, à un mélange de plusieurs sulfures diversement lumineux, ou bien à des conditions physiques différentes d'une seule et même substance? C'est ce que je n'ai pu encore décider, et ce dont je m'occuperai ultérieurement.

En faisant usage, pour ces préparations, d'un grand nombre de petites lamelles de chaux sulfatée provenant d'un bel échantillon cristallisé, légèrement jaunâtre, j'ai obtenu une fois, et cette fois seulement, des fragments lumineux avec une belle teinte bleue, tandis que, dans les autres préparations, la même chaux sulfatée, transformée en sulfure, a donné une phosphorescence verte très-vive; c'est, en général, cette lumière verte qui se montre le plus fréquemment et qui est la plus vive. Avec un échantillon de chaux sulfatée cristallisée blanc très-limpide, j'ai obtenu, dans plusieurs préparations, un sulfure phosphorescent d'une couleur jaune-orangé.

J'ai pu me procurer de cette manière des fragments de sulfure de calcium, ou du moins que je suppose tels, phosphorescents d'une teinte uniforme, les uns bleus, les autres verts, les autres enfin jaunes-orangés. Cela fait, on a concassé ces fragments, on a choisi parmi ceux-ci les morceaux qui étaient le plus lumineux, et on les a réduits en poudre très-fine séparément; puis on

a enduit une feuille de papier tendue sur un cadre ou sur une lame métallique d'une couche de gomme arabique, et l'on a saupoudré ce papier avec le sulfure pulvérulent, en faisant passer celui-ci dans un petit tamis en soie : la poudre s'est attachée au papier, et lorsque la gomme a été sèche, le papier s'est trouvé recouvert de sulfure phosphorescent lumineux, suivant la teinte des fragments qui ont servi à la préparation. On a pu avoir ainsi des surfaces assez grandes, lumineuses d'une manière homogène. Il est préférable de tendre le papier sur des surfaces métalliques en cuivre poli; car, si l'on veut élever la température de ces surfaces, il suffit de chauffer la plaque, et la chaleur se transmet rapidement et uniformément au papier.

Voici le motif de cette précaution : Lorsque l'on élève la température des substances phosphorescentes par insolation, elles deviennent lumineuses, mais elles ne le deviennent que momentanément, et perdent bientôt la faculté de luire; elles ne la reprennent que par une nouvelle exposition au rayonnement solaire. Il n'est pas nécessaire que l'exposition au rayonnement précède immédiatement l'élévation de température; une fois le phosphore exposé à la lumière et rentré dans l'obscurité, la modification acquise sous l'influence du rayonnement subsiste pendant quelque temps, même lorsque le sulfure a cessé de luire sensiblement à la température ambiante, et une élévation de température subséquente donne lieu à une émission de lumière (1). Ainsi, ces substances ne sont phosphorescentes par la chaleur qu'après avoir été exposées à la lumière, et, dans cette circonstance, la lueur est d'autant plus vive, que l'élévation de température est plus brusque et plus considérable; car le phosphore émet immédiatement toute la lumière qu'il aurait émise pendant

(1) J'ai fait quelques expériences pour trouver quel est le temps pendant lequel le phosphore de Canton peut conserver la faculté de luire par élévation de température, une fois rentré dans l'obscurité après une exposition préalable à la lumière; mais ces expériences ne sont pas encore assez nombreuses pour rien affirmer à cet égard. Je dirai seulement que quelques fragments de phosphore de Canton m'ont paru, au bout d'un certain temps (un mois et demi), avoir perdu complétement cette propriété; peut-être faut-il un temps beaucoup moindre. C'est un sujet dont je m'occupe actuellement.

un temps plus long, si l'élévation de température eût été plus lente. On doit faire attention à ce résultat, car on va voir plus loin un effet analogue se manifester dans le spectre.

Cela posé, examinons ce qui se passe en projetant sur les surfaces phosphorescentes un spectre solaire bien épuré (comme il est dit *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 317), et qui, depuis la raie A de l'extrême rouge jusqu'en H à l'extrême violet, présente une étendue comprise entre 10 centimètres et 20 centimètres. Nous supposerons, dans ce qui suivra, que d'abord les surfaces n'aient nullement vu le jour avant d'être exposées au spectre, et qu'elles aient été préparées avec du sulfure phosphorescent n'ayant pas été exposé au rayonnement après sa calcination au rouge; ou bien que l'on ait maintenu la plaque en cuivre, sur laquelle se trouve le papier enduit, pendant un quart d'heure à une température de 200 ou 300 degrés.

Si l'on projette tout à coup le spectre sur une surface ainsi préparée et enduite de phosphore lumineux vert (c'est le sulfure de calcium le plus phosphorescent) provenant, soit de la calcination du sulfate, soit de coquilles d'huître; si l'observateur tient les yeux fermés pendant l'action du spectre, et les ouvre ensuite quand on a fermé l'ouverture de la chambre obscure, alors il est témoin des effets rapportés dans le Mémoire cité plus haut, et représentés sur la *Pl. III* du tome IX des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série: il voit deux taches lumineuses sur la surface phosphorescente; l'une d'elles comprise entre G et H à peu près, et l'autre en O et P, s'étendant un peu plus loin, à droite et à gauche de ces lignes. Entre ces deux taches, le papier est obscur, de même que partout ailleurs. La position des maxima d'action est difficile à préciser; mais approximativement le premier est entre G et H, près du tiers de la distance HG, à partir de H, et le second sensiblement au milieu de O et P. Les limites de la première tache ou de la partie la moins réfrangible du spectre phosphorogénique paraissent être, d'un côté, près de H, au delà du violet, et, de l'autre côté, vers G. Les limites de la seconde tache lumineuse, quand l'action est bien marquée, sont, d'une part, au delà de P, et, de l'autre,

entre M et N; l'espace MI paraît rester obscur. Du reste, ces limites sont difficiles à saisir; car, lorsque les sulfures sont très-phosphorescents, les espaces lumineux paraissent s'étendre davantage. On voit donc que ces résultats, qui sont les moyennes de plusieurs déterminations obtenues sur différentes surfaces, ne diffèrent pas beaucoup des résultats cités dans le Mémoire indiqué plus haut, si ce n'est que la première tache lumineuse HG m'avait paru, lors de mes premières expériences, s'étendre plus loin vers l'indigo; mais je reviendrai sur ce résultat, qui présente encore quelques doutes.

Au lieu de se servir d'une surface enduite de sulfure phosphorescent vert, si l'on fait usage d'une surface préparée à l'aide de sulfure phosphorescent bleu chauffé préalablement, et qu'on opère dans les mêmes conditions et de la même manière, on obtient les résultats suivants: On voit aussi deux taches lumineuses après l'exposition au spectre; mais leur position est différente, ou du moins l'une d'elles a changé de place. La plus éloignée a bien son maximum entre O et P, et semble à la même place et avoir les mêmes limites que la tache correspondante sur le sulfure lumineux vert; mais celle qui est la moins réfractée est comprise entre H et M, et a son maximum au delà du violet, à un tiers à peu près de la distance IH à partir de I. Les limites de cette dernière tache sont, d'une part, vers M, et, de l'autre, tout près de H, entre H et G. Cette première partie du spectre phosphorogénique, en faisant usage de ce phosphore, est donc évidemment plus réfractée qu'en employant du sulfure lumineux vert. Il résulte de là que l'espace obscur entre les deux taches est plus étroit sur le phosphore bleu que sur le vert; le minimum d'intensité, ou le milieu de cet espace sur le phosphore bleu, paraît être au milieu de l'espace OI. Je dois ajouter, comme remarque importante, qu'en employant le sulfure phosphorescent vert, les taches lumineuses semblent à peu près également brillantes; tandis qu'à l'aide du sulfure phosphorescent bleu, la tache la moins réfractée semble être moins lumineuse que l'autre.

Enfin, si l'on reçoit le spectre sur une surface enduite de sulfure phosphorescent jaune-orangé, et dans les mêmes conditions

que précédemment, on ne voit d'abord bien nettement, après l'action du rayonnement, qu'une seule tache lumineuse; elle semble être à son maximum entre O et P, et avoir les mêmes limites, à peu près, que les taches formées dans les rayons les plus réfrangibles sur les sulfures phosphorescents verts et bleus. Mais si l'on opère avec soin, on ne tarde pas à reconnaître un faible effet vers H, de sorte qu'il y a un second espace brillant, et un minimum d'éclairement entre I et O comme avec les autres phosphores. Cet espace, faiblement lumineux, m'a paru s'étendre jusque vers G; mais je ne suis nullement certain de ces limites, car elles sont très-difficiles à saisir, la lumière émise étant beaucoup plus faible dans cette région que dans la partie située vers OP, et ce sulfure étant bien moins lumineux que les deux précédents. Je dois ajouter que, dans ces trois circonstances, les taches lumineuses brillent avec les couleurs qui sont propres aux substances répandues sur les surfaces.

Il résulte de ce qui précède que le sulfure de calcium phosphorescent, ou pour mieux dire, le phosphore de Canton, suivant sa préparation, ou bien suivant la teinte avec laquelle il luit, ne devient pas phosphorescent dans les mêmes parties du spectre; c'est-à-dire que l'étendue du spectre phosphorogénique sur le phosphore de Canton varie suivant sa préparation. Pour rendre sensible ces effets, il est nécessaire de tenir les yeux dans l'obscurité pendant un quart d'heure au moins avant de commencer les expériences; en outre, je le répète, il convient d'employer du sulfure qui n'ait pas encore été exposé à la lumière, ou que l'on a chauffé préalablement. Mais si l'on veut rendre manifestes les moindres traces de l'action solaire, il faut, immédiatement après avoir fait agir le spectre, échauffer dans l'obscurité la surface phosphorescente, qui brille alors dans les portions frappées par les parties actives du spectre.

Examinons maintenant ce qui se passe quand on projette le spectre sur une surface déjà impressionnée par le rayonnement solaire; supposons que l'on emploie d'abord le sulfure phosphorescent vert, qui présente au plus haut degré les phénomènes de phosphorescence. Si l'on fait agir le spectre sur le sulfure impres-

sionné et lumineux, et que le temps pendant lequel l'action a lieu soit suffisant (une ou deux minutes par exemple), en refermant l'ouverture du volet, puis regardant de nouveau la surface, on voit qu'elle est restée lumineuse, à l'exception d'une portion qui est devenue complétement obscure.

Cette portion s'étend depuis G à peu près, jusque bien au delà de la raie A du rouge. Si l'on échauffe alors la surface, elle devient bien plus lumineuse dans les endroits qui l'étaient déjà, et la partie obscure ne brille nullement; de telle sorte que dans la partie la moins réfrangible du spectre, non-seulement le sulfure s'est éteint, mais encore il a perdu sa faculté de luire par la chaleur, et il faut une nouvelle exposition aux rayons les plus réfrangibles pour lui rendre cette faculté. Le sulfure est donc dans le même état après son exposition dans cette partie du spectre, que si on l'eût tenu pendant quelque temps à une température élevée, à l'abri du rayonnement solaire.

Dans les deux Mémoires cités au commencement de cette Note, j'avais annoncé ces derniers résultats, en disant que les phosphores éprouvaient, de la part du rayonnement, deux genres de phénomènes :

1°. Des effets dus à des rayons produisant la phosphorescence;

2°. Des effets produits par des rayons détruisant la phosphorescence.

Ce sont ces seconds effets que j'ai voulu surtout étudier dans cette Note pour analyser avec soin le mode d'action des rayons qui éteignent les sulfures lumineux.

Si l'on reprend l'expérience précédente en opérant sur du sulfure phosphorescent vert extrêmement impressionnable et exposé préalablement à la lumière, soit qu'il brille actuellement, soit qu'il ne brille pas sensiblement, mais qu'il conserve la modification que lui a imprimée le rayonnement, et qu'on projette le spectre sur la surface impressionnable, pendant un temps très-court, quelques secondes, puis qu'on ferme l'ouverture du volet de la chambre obscure, on voit que non-seulement toute la surface est restée lumineuse si elle l'était avant l'expérience, et que les deux espaces

correspondant aux limites GH et OP brillent davantage; mais on aperçoit encore une lumière plus vive, depuis le bleu jusqu'au delà du rouge, là où tout à l'heure, après une action prolongée, la lumière s'était éteinte. En exposant de nouveau la surface à l'action du spectre pendant un temps très-court, même effet arrive; mais si l'exposition dure plus longtemps, la surface ne brille plus depuis G jusqu'au delà de A, et ne devient fortement lumineuse qu'en GH et OP, là où se trouvent les rayons phosphorogéniques. Une exposition plus prolongée donne lieu à la tache obscure, s'étendant depuis la tache lumineuse vers G jusqu'au delà de A.

Pour bien saisir ces divers effets, il est nécessaire que l'observateur tienne les yeux fermés pendant qu'une seconde personne projette le spectre sur la surface phosphorescente, et que cet observateur ne les ouvre qu'au moment précis d'examiner les phosphores, immédiatement après la fermeture du volet. Les résultats précédents, qu'il est facile de constater sur les surfaces excessivement phosphorescentes, montrent qu'il y a la plus grande analogie dans la manière d'agir des rayons les moins réfrangibles et de la chaleur pour anéantir la phosphorescence des sulfures qui ont été exposés préalablement au rayonnement solaire, et cette destruction de la modification acquise sous l'influence des rayons phosphorogéniques ne s'opère pas, dans l'un comme dans l'autre cas, sans que les phosphores émettent de la lumière.

L'effet produit dans la partie rouge du spectre provient d'une action propre du rayonnement, et nullement de l'élévation de température qui pourrait résulter des effets calorifiques du spectre, car l'élévation de température de l'espace rouge pendant le temps d'une opération ne s'élève pas sensiblement.

Ainsi l'on voit qu'en s'en tenant seulement à un premier aperçu, et en n'exposant dans le spectre le sulfure lumineux que pendant un temps très-court, on peut voir une lueur se manifester depuis le rouge jusqu'au delà du violet; tandis que si l'action est suffisamment prolongée, on ne voit briller ce phosphore que depuis le bleu jusqu'au delà du violet. Il résulte de là que les effets sont différents suivant que l'on opère sur une surface phosphores-

cente actuellement obscure, mais qui conserve cependant la modification acquise sous l'influence de la lumière par une exposition préalable au rayonnement, ou bien que l'on agit sur une surface également obscure, mais enduite de phosphore, qui a été préalablement chauffée au rouge, et qui n'a pas vu la lumière au moment où on l'expose à l'action du spectre. Dans le premier cas, on voit non-seulement le phosphore luire au delà du bleu, mais encore, si le temps de l'exposition au spectre est convenable, depuis le bleu jusqu'au delà du rouge; tandis que, dans le second cas, la lumière n'est sensible que dans la partie la plus réfrangible du spectre, et nullement depuis le bleu jusqu'au delà du rouge. Il est facile de se rendre compte de ces effets, d'après ce qu'il a été dit plus haut : la surface, quoique enduite de même substance, n'est pas cependant dans les mêmes conditions dans les deux cas; dans le premier, elle a déjà éprouvé l'action du rayonnement et est modifiée autrement que le sulfure qui n'a pas vu la lumière : alors, dans les rayons les moins réfrangibles où cette modification doit être détruite, le phosphore devient lumineux jusqu'à ce qu'il soit parvenu dans le même état que la surface de la seconde expérienee, qui n'est enduite que de sulfure préparé sans avoir reçu l'impression de la lumière.

Ces phénomènes exposés, examinons les limites de cette action dans le spectre, suivant les diverses préparations de sulfure dont il a été question précédemment. Avec le sulfure phosphorescent vert, les effets sont beaucoup plus manifestes qu'avec les autres, car il est plus lumineux. La destruction de la lumière paraît d'abord se manifester vers les lignes C et D du côté de l'orangé, puis la tache noire s'étend, d'une part, dans le rouge et même au delà jusqu'à une distance de la raie A au moins égale à celle qui sépare A et D; de l'autre part, la tache noire s'étend vers G et même au delà. En cherchant séparément la limite vers le bleu de la tache noire et la limite extrême de la tache brillante située entre H et G, je n'ai pas trouvé dans quelques cas que ces limites coïncidassent parfaitement, et les espaces dans lesquels ces actions se manifestent, ont paru empiéter l'un sur l'autre; cet effet provient-il des erreurs inévitables dans ce genre

d'expériences? C'est ce que je n'ai pu décider; je me borne à indiquer ce que j'ai observé. Avec le sulfure phosphorescent bleu, la partie du spectre où s'opère la destruction de la phosphorescence est plus près de H; car on sait, d'après ce que l'on a vu au commencement de la Note, que la tache lumineuse la moins réfractée est rejetée au delà de H : ainsi, l'espace où la phosphorescence est éteinte sur ce sulfure occupe une étendue plus considérable que l'étendue visible du spectre lumineux; les limites sont, d'une part, au delà de A, comme il a été dit précédemment, et, d'autre part, vers H.

Avec le sulfure lumineux jaune, les effets sont à peu près les mêmes, mais plus difficiles à manifester, à cause de sa moindre impressionnabilité; mais la limite de la tache noire du côté du violet a semblé se trouver près de la ligne G.

Au résumé, les résultats consignés dans cette Note conduisent aux conséquences suivantes :

Le sulfure de calcium phosphorescent, ou pour mieux dire, le phosphore de Canton, préparé de diverses manières, de façon à luire avec des teintes différentes, devient lumineux entre des limites différentes du spectre solaire; on remarque en général deux maxima d'action, dont l'un, le plus éloigné du violet, conserve sensiblement la même position dans les diverses préparations. Cet effet est-il dû à un mélange de substance ou à des conditions physiques différentes de la même matière? C'est ce que nous n'avons pas encore pu décider.

En général, il se manifeste deux actions bien distinctes de la part du rayonnement solaire sur les substances phosphorescentes, et en particulier sur le sulfure de calcium :

1°. Phosphorescence produite, ou modification telle, que la matière devient lumineuse après une exposition préalable dans certaines parties du spectre. Cet effet a lieu en général au delà du violet.

2°. Destruction de la phosphorescence, ou action telle, que la modification produite par les premiers rayons est détruite complétement; cet effet se manifeste depuis le violet jusqu'au delà du rouge. Mais ce qu'il faut observer, c'est que cette destruction ne s'opère pas en rendant immédiatement obscur le sulfure exposé

préalablement aux rayons actifs les moins réfrangibles: le sulfure brille même pendant quelque temps; puis lorsqu'il a émis toute la lumière qu'il peut émettre, c'est-à-dire celle qu'il aurait rendue sensible en le chauffant jusqu'au rouge, alors il n'est plus lumineux. Si ensuite on élève sa température, il reste obscur et ne peut émettre de nouveau de la lumière que par une exposition nouvelle aux rayons les plus réfrangibles.

Ainsi, lorsqu'on expose une substance phosphorescente par insolation à l'action des rayons les plus réfrangibles, rentrée dans l'obscurité, cette substance devient lumineuse, et peu de temps après cesse de luire; mais la modification qu'elle a reçue du rayonnement n'est pas immédiatement détruite pour cela, et une élévation de température la rend de nouveau lumineuse. La lumière qu'elle émet ainsi est de courte durée; peu d'instants après, la substance redevient obscure, et pour que la chaleur donne lieu à une nouvelle émission de lumière, il est nécessaire que cette substance soit de nouveau exposée au rayonnement solaire. Mais le fait que j'ai voulu mettre en évidence dans cette Note est le suivant:

« Lorsque la substance phosphorescente a été modifiée par les » rayons les plus réfrangibles, de manière à ce que, quoique » non lumineuse à la température ambiante, elle le devienne dans » l'obscurité par l'action de la chaleur, alors les rayons les moins » réfrangibles, rayons qui n'échauffent pas sensiblement cette » substance, agissent de la même manière que la chaleur, donnent lieu à une émission de lumière, et la substance phos- » phorescente redevient obscure. »

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — DÉCEMBRE 1847.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	761,70	+11,8		763,98	+11,8		763,27	+11,6		768,18	+ 5,5		+12,6	+11,0	Éclaircies............	N.
2	768,39	+ 0,8		768,32	+ 2,4		767,09	+ 3,9		766,41	+ 0,5		+ 4,0	— 0,1	Brouillard tr.-humide.	E. N. E.
3	765,38	+ 5,0		764,81	+ 6,7		763,80	+ 7,0		762,25	+ 5,8		+ 7,0	+ 0,2	Pluie fine	S. E.
4	759,35	+ 6,5		758,96	+ 7,6		757,49	+ 7,9		754,80	+ 8,3		+ 8,3	+ 5,3	Couvert..............	S.
5	744,90	+10,7		746,82	+ 8,2		746,70	+ 9,0		748,96	+ 6,9		+10,7	+ 8,2	Pluie abondante......	O.
6	740,24	+10,4		733,72	+12,9		732,86	+11,2		733,43	+ 7,4		+13,2	+ 5,4	Couvert..............	S. O. fort.
7	730,14	+ 5,4		730,08	+ 8,0		732,32	+ 7,2		737,54	+ 4,8		+ 8,0	+ 4,4	Quelques éclaircies...	S. O. fort.
8	747,46	+ 2,8		749,63	+ 4,4		751,81	+ 5,4		755,23	+ 1,2		+ 6,6	+ 2,3	Quelques nuages......	O. N. O.
9	756,44	+ 4,2		756,18	+ 4,9		756,28	+ 7,0		758,09	+ 7,1		+ 7,6	+ 0,7	Couvert..............	S.
10	758,70	+ 7,8		758,36	+ 9,2		757,60	+ 9,8		757,10	+ 7,3		+ 9,8	+ 7,0	Couvert..............	S.
11	756,82	+ 5,1		755,39	+ 7,1		755,44	+ 7,4		757,10	+ 6,9		+ 7,6	+ 2,9	Nuageux............	S.
12	760,74	+ 4,2		760,66	+ 4,7		760,72	+ 4,7		761,04	+ 2,9		+ 4,7	+ 4,1	Brouillard............	S. S. O.
13	760,91	+ 1,6		760,70	+ 4,9		760,38	+ 6,5		760,46	+ 3,3		+ 7,0	+ 0,5	Très-nuageux........	S. S. E.
14	761,04	+ 3,0		760,89	+ 7,0		760,52	+ 9,2		761,66	+ 4,8		+ 9,3	+ 2,4	Beau................	S. S. E.
15	762,69	+ 3,0		762,22	+ 7,1		761,59	+ 9.0		761,22	+ 4,6		+ 9,2	+ 2,2	Beau................	S. E.
16	759,94	+ 2,5		759,20	+ 5,4		757,97	+ 7.6		757,91	+ 4,1		+ 7,8	+ 1,0	Quelques nuages......	S. E.
17	758,31	+ 6,5		757,73	+ 9,8		757,22	+10,4		756,17	+ 5,8		+10,8	+ 4,6	Beau................	S. S. E
18	749,59	+ 5,2		748,09	+ 7,6		746,19	+ 8,4		746,49	+ 6,0		+ 8,5	+ 3,9	Couvert..............	S.
19	745,38	+ 4,9		744,61	+ 7,4		743,68	+ 7,9		745,04	+ 4,8		+ 7,9	+ 3,4	Quelques nuages.....	S.
20	747,46	+ 1,6		747,96	+ 1,9		747,87	+ 1,8		748,10	+ 2,1		+ 2,6	+ 1,6	Couvert..............	O. N. O.
21	747,61	0,0		747,90	+ 1,0		747,32	+ 1,2		747,86	+ 1,1		+ 1,2	— 0,1	Couvert..............	N. O.
22	750,16	+ 1,7		751,26	+ 2,6		752,42	+ 2.9		754,48	+ 1,8		+ 3,1	+ 0,8	Couvert..............	E.
23	756,04	+ 1,3		753,52	+ 2,4		754,63	+ 3,5		751,24	+ 3,2		+ 3,5	+ 1,0	Couvert..............	E.
24	751,43	+ 1,4		752,55	+ 2,3		752.75	+ 2,5		754,83	+ 0,2		+ 2,8	+ 1,2	Couvert..............	E.
25	758,43	0,0		754,37	+ 1,6		757,62	+ 2,6		758,14	+ 1,6		+ 3,4	— 1,1	Couvert..............	E. N. E.
26	758,70	+ 1,0		758,63	+ 2,0		758,53	+ 1,9		759.41	+ 1,8		+ 2,3	+ 1,0	Couvert..............	N. E.
27	761,03	— 0,2		761,62	— 0,7		761,91	+ 0,1		762,24	+ 0,4		+ 0,4	— 0.4	Couvert..............	N. N. E.
28	761,51	+ 2,0		761,01	+ 1,5		760,71	+ 1,4		761,71	+ 0,9		+ 2,5	+ 0,5	Neige................	S. O.
29	761,96	— 1,2		761,10	— 1,0		759,40	— 0,7		757,57	— 3,4		— 0,6	— 1,5	Couvert..............	S. E.
30	755,14	— 5,2		754,86	— 1,5		754,76	— 1,6		755,32	— 2,6		+ 0,4	— 5,8	Beau	S.
31	734,46	— 2,2		753,78	— 0,4		753,30	+ 1,0		753,30	— 1,3		+ 1,0	— 2,6	Beau	S. S. E.
1	753,29	+ 6,5		753,29	+ 7,6		753,12	+ 8,0		754,20	+ 5,5		+ 8,8	+ 4,4	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,21	+ 3,8		755,75	+ 6,3		755,16	+ 7,3		755,52	+ 4,5		+ 7,5	+ 2,7	... Moy. du 11 au 20	Cour. 3,271
3	756,04	— 0,1		756,06	+ 0,9		755,76	+ 1,3		756,01	+ 0 3		+ 1,8	— 0.6	... Moy. du 21 au 31	Terr. 2,685
	755,21	+ 3,3		755,06	+ 4,8		754,71	+ 5,4		755,27	+ 3,3		+ 5,9	+ 2,1	... Moyenne du mois......	+ 4°,0

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ÉLECTRICITÉ VOLTAIQUE;

PAR M. MARIÉ-DAVY,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Montpellier.

SECOND MÉMOIRE.

1. Dans un premier Mémoire, lu à l'Académie des Sciences de Paris, dans le mois de septembre 1846 (1), et inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIX, page 401), j'étais arrivé aux résultats suivants :

1°. *Les rapports des résistances aux mouvements di-électriques dans les conducteurs homogènes sont indépendants de l'intensité ou de la quantité de ces mouvements.*

2°. *Les résistances des surfaces dissymétriques aux mouvements di-électriques sont représentées avec une grande approximation par la formule*

$$r = a + \frac{b}{i} - \frac{c}{i^2},$$

dans laquelle a, b, c sont des nombres, i l'intensité chimique ou magnétique du mouvement, et r la longueur d'un conducteur homogène, qui oppose à i la même résistance que les surfaces considérées.

3°. *La loi de MM. Ohm et Pouillet, pour représenter plus exactement les données de l'expérience, a besoin d'être modifiée dans le sens de la formule précédente, et de s'écrire*

$$i = \frac{A + \frac{B}{i}}{l + x}.$$

Depuis la publication de ce Mémoire, divers travaux ayant paru sur ce sujet, et notamment celui de M. Edmond Becquerel, inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, page 53, je crois utile, avant

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXIII, page 599.

de continuer l'exposé de mes recherches, de dire quelques mots des conclusions auxquels ces travaux ont conduit leurs auteurs.

2. M. Edmond Becquerel est arrivé aux résultats suivants :

1°. *Lorsqu'un courant électrique passe d'un solide dans un liquide, et* vice versâ, *s'il n'y a pas polarisation, et que la température ne change pas, la résistance au changement de conducteur n'est pas appréciable.*

M. Edm. Becquerel ne cite qu'une seule expérience à l'appui de cette conclusion; son procédé, d'ailleurs, est indirect, en ce sens qu'il n'obtient que par différence la mesure du phénomène qu'il observe. Par un procédé que je crois plus précis, j'avais toujours obtenu une résistance très-appréciable, même dans les cas de non-polarisation apparente, comme on peut en juger d'après les formules suivantes, tirées de mon premier Mémoire.

Diaphragme de zinc interposé sur le trajet du courant dans une dissolution de sulfate de zinc.

$$r = 0,1 + \frac{1150,8}{i} - \frac{30139}{i^2}.$$

Diaphragme de cuivre dans une dissolution de sulfate de cuivre.

$$r = 0,1 + \frac{1724}{i} - \frac{150612}{i^2}.$$

Depuis la publication du Mémoire de M. Edmond Becquerel, j'ai répété ces expériences, je les ai étendues, et je suis toujours arrivé aux mêmes résultats, sauf la valeur absolue des paramètres qui varie avec les circonstances de l'expérience :

Lames de cuivre plongeant dans du sulfate de cuivre.

$$t = 16°,43, \qquad r = 1,42 + \frac{557,06}{i} - \frac{22766,06}{i^2}.$$

Lames de zinc distillé, non amalgamé, plongeant dans du sulfate de zinc.

$$t = 16°,04, \qquad r = 1,04 + \frac{199,68}{i} - \frac{16017,02}{i^2}.$$

Fils d'argent plongeant dans du nitrate d'argent.

$$t = 16^\circ,76, \qquad r = 1,34 + \frac{301,52}{i} - \frac{11427,04}{i^2}.$$

Lames de plomb plongeant dans du nitrate de plomb.

$$t = 15^\circ,72, \qquad r = 1,45 + \frac{18,98}{i} - \frac{4257,27}{i^2}.$$

Je crois donc que, même dans le cas de non-polarisation apparente, il y a résistance des surfaces dissymétriques au mouvement di-électrique. La seule manière d'expliquer la divergence qui existe entre les résultats de M. Becquerel et les miens, c'est d'admettre que M. Edmond Becquerel a opéré sur des courants électriques assez forts pour que les termes en i et i^2 se perdissent dans les erreurs dont son procédé est susceptible. La question serait tranchée immédiatement si M. Edmond Becquerel eût défini nettement ses unités de mesure. Je rappellerai, à cette occasion, que je prends pour unité de courant la millième partie de celui qui, en 1 heure, est capable de précipiter 1 équivalent de cuivre, 32 milligrammes, ou mieux $31^{\text{millig}},65$ de cuivre; et pour unité de résistance, la résistance d'une colonne de mercure distillé à 0 degré, de 1 mètre de long, de 1 millimètre carré de section.

2°. *La résistance au passage, dans le cas de polarisation évidente, est fonction de l'intensité du courant..... Quoique les valeurs obtenues ne soient pas exprimées exactement par une loi simple, cependant la formule*

$$r = a + \frac{b}{i} - \frac{c}{i^2}$$

représente les résultats des expériences, la constante c étant fort petite.

En admettant seulement deux termes

$$r = a + \frac{b}{i},$$

on représente, dans quelques cas, les observations, sans qu'il soit nécessaire d'admettre le terme $\frac{c}{i^2}$.

J'ai, au contraire, toujours trouvé pour c une valeur très-notable, ainsi qu'on en peut juger par les formules précédentes, par celles que j'ai données dans mon premier Mémoire, et que je rapporte ici :

Zinc amalgamé (2 lames). Acide sulf. étendu à différ. degrés.

$$r = 11,26 + \frac{6417,4}{i} - \frac{455744}{i^2};$$

$$r = 12,84 + \frac{7612,4}{i} - \frac{449212}{i^2};$$

$$r = 17,20 + \frac{8167,4}{i} - \frac{426927}{i^2};$$

$$r = 18,03 + \frac{6762}{i} - \frac{305412}{i^2}.$$

Zinc amalgamé. Acide nitrique étendu.

$$r = 26,47 + \frac{2468}{i} - \frac{152793}{i^2};$$

$$r = 17,16 + \frac{946}{i} - \frac{204845}{i^2}.$$

Zinc amalgamé. Acide chlorhydrique.

$$r = 22,46 + \frac{6612}{i} - \frac{379165}{i^2}.$$

J'ai de nouveau repris ces expériences avec tout le soin possible. Sans entrer dans le détail de chaque série d'expériences, et renvoyant, pour cela, à mon premier Mémoire, je citerai seulement les formules auxquelles je suis arrivé:

Influence de l'acide.

Lames de zinc amalgamé. Acide sulf. faible.

$$t = 30^\circ, \qquad r = 1,99 + \frac{1900,5}{i} - \frac{130200,7}{i^2};$$

Plus faible.

$$t = 30^\circ, \qquad r = 2,68 + \frac{2152,3}{i} - \frac{186106}{i^2}.$$

Lames de zinc amalgamé. Acide nitrique faible.

$$t = 30^\circ, \qquad r = 4,12 + \frac{399,07}{i} - \frac{26195,5}{i^2};$$

Plus faible.

$$t = 30^\circ, \qquad r = 8,33 + \frac{1028,0}{i} - \frac{86086,6}{i^2}.$$

Acide chlorhydrique faible.

$$t = 30^\circ, \qquad r = 3,42 + \frac{1069,6}{i} - \frac{65376,1}{i^2}.$$

Influence du métal et de sa surface.

Fils d'or. Acide sulfurique faible.

$$t = 7^\circ, \qquad r = 1,20 + \frac{26013,05}{i} - \frac{139469,9}{i^2}.$$

Fils de cuivre.

$$t = 7^\circ, \qquad r = 4,66 + \frac{3479,5}{i} - \frac{129521,4}{i^2};$$

Lames de cuivre.

$$t = 7^\circ,1 \qquad r = 3,2 + \frac{3438,3}{i} - \frac{137955,8}{i^2}.$$

Influence de la température.

Lames de zinc amalgamé. Acide sulfurique faible.

$$t = 15^\circ,89 \qquad r = 1,46 + \frac{2695,9}{i} - \frac{142338,8}{i^2};$$

$$t = 23^\circ,19 \qquad r = 1,24 + \frac{2567,9}{i} - \frac{135102,8}{i^2}.$$

On concevra facilement que, dans un simple travail de révision, je n'aie pas traité chaque question d'une manière complète; j'ai seulement indiqué quelques-uns des principaux points de vue sous lesquels la question des résistances aux surfaces dissymétriques doit être envisagée. Ces points de vue sont nombreux, importants pour la théorie de la pile, et chacun d'eux, à lui seul, peut et devrait donner naissance à un travail très-étendu. Tout ce que je voulais, c'est d'établir la nature de la loi de ces résistances, et je crois l'avoir fait d'une manière claire : non pas que je

regarde la loi

$$r = a + \frac{b}{i} + \frac{c}{i^2}$$

comme le dernier mot de la science, mais au moins comme une formule empirique d'accord avec l'expérience dans des limites très-étendues.

Au reste, la formule précédente n'est réellement pas la formule des résistances, car r exprime une longueur d'un conducteur homogène; la véritable formule est, comme nous le verrons plus tard,

$$R = ai^2 + bi - c.$$

Quant à l'importance réelle du terme c, il ne faudrait pas en juger d'après la valeur numérique de ce terme, cette valeur dépendant essentiellement de la nature des unités de mesure adoptées.

M. Edmond Becquerel a calculé toutes ses observations à l'aide de la formule réduite. Or les différences entre le calcul et l'expérience sont très-notables; elles s'élèvent à plusieurs unités, de 4 à 6, sans que l'auteur ait fait connaître à quelles erreurs elles correspondraient dans la lecture des déviations de l'aiguille. Les différences analogues que l'on rencontre dans mes tableaux sont beaucoup plus faibles, et jamais les erreurs de lecture correspondantes n'atteignent 1 minute. Ce n'est que parce que ma boussole ne donne que la minute d'une manière nette, que j'ai cru pouvoir négliger ces différences, qui sont d'ailleurs tantôt positives, tantôt négatives, sauf pour les intensités très-faibles, où elles ont le plus souvent le même signe.

3. M. Edmond Becquerel dit, vers la fin de son Mémoire, que, quelle que soit la loi des résistances aux surfaces dissymétriques, la formule de Ohm reste vraie; et, pour le prouver, il part de sa formule, qu'il sait cependant être fausse. Cette manière de raisonner m'a quelque peu sur-

pris. J'aurais mieux aimé que M. Edmond Becquerel fît lui-même la vérification expérimentale de cette formule, et il aurait vu quelle est sa valeur réelle.

Au reste, la loi de MM. Ohm et Pouillet est si généralement acceptée par les physiciens, elle a fait faire un si grand pas à la science, elle semble si bien rendre compte des phénomènes de la pile, qu'il faut des preuves bien évidentes pour la renverser ou même la modifier. Il me semble cependant que sa fortune a été fondée sur le besoin que chacun éprouvait de mettre un peu d'ordre dans le chaos des faits électriques plutôt que sur des démonstrations rigoureuses.

Examinons, en effet, rapidement ces démonstrations. Voici un tableau que nous trouvons dans l'ouvrage de M. Pouillet, tome I[er], page 696 :

LONGUEUR du circuit.	DÉVIATIONS calculées.	DÉVIATIONS observées.	DIFFÉRENCES.
m	° ′	° ′	° ′
4,08	62,00	62,00	+ 0,00
9,08	40,18	40,20	+ 0,2
14,08	28,41	28,30	— 0,11
44,08	9,56	9,45	— 0,11
74,08	5,57	6,00	+ 0,3
104,08	4,14	4,15	+ 0,1

Il nous semble voir là des différences notables rendues très-significatives par leur régularité.

Nous avons cherché à appliquer notre formule aux résultats trouvés par M. Pouillet (page 699), et nous avons obtenu les valeurs suivantes :

(1) $$i = \frac{7056 + \frac{340075}{i}}{l + 2,75} ;$$

(2) $$i = \frac{7768 + \frac{73899}{i}}{l + 3,4} ;$$

$$(3)\qquad i=\frac{7159+\frac{119068}{i}}{l+3,11};$$

$$(4)\qquad i=\frac{7231+\frac{111602}{i}}{l+3,09};$$

$$(5)\qquad i=\frac{6943+\frac{134694}{i}}{l+3,02};$$

$$(6)\qquad i=\frac{487+\frac{34700,0}{i}}{l+3,66}.$$

Ainsi donc, les expériences de M. Pouillet, qui ont fait admettre en France la loi qui y porte son nom, sont en réalité tout à fait favorables à ma formule. Il en est de même des expériences de M. Fechner en Allemagne.

Fechner, après un grand nombre d'expériences faites en vue de vérifier la loi de Ohm, est arrivé à un résultat remarquable dont il ne paraîtrait pas s'être bien rendu compte : c'est le résultat qu'il désigne sous le nom de *sauts de la force électromotrice et de la résistance au passage.* Ainsi donc, Fechner, en admettant que la formule de Ohm est exacte entre certaines limites de i, reconnaissait cependant qu'en dehors de ces limites, A doit être changé. Or il est bien évident que dans ma formule on peut négliger $\frac{B}{i}$, et calculer A de manière que la formule réduite s'accorde sensiblement avec l'expérience entre des limites de i peu éloignées ; mais, au delà de ces limites, le désaccord devenant de plus en plus sensible, il faudra, pour le faire disparaître, calculer une nouvelle valeur A_2. Géométriquement, c'est dire que l'on peut représenter une courbe du troisième degré (et peut-être d'un ordre supérieur) par une série d'arcs d'hyperbole convenablement déterminés. Les expériences de Fechner ne vérifient donc réellement pas la loi de Ohm.

Resterait donc l'analyse de Ohm. Or, sans nous arrêter aux considérations qui ont servi de base au physicien allemand, et qui m'ont paru peu claires, probablement parce que je ne les connais que fort imparfaitement, je vais montrer qu'en partant d'une loi qui me paraît établie d'une manière incontestable par l'expérience, on peut arriver par le calcul le plus simple à la formule de Ohm et à la mienne.

4. On admet en général, en physique, que la résistance d'un conducteur croît proportionnellement à sa longueur. Si l'on voulait dire par là que la résistance de chacun des points d'un conducteur homogène introduit dans un circuit est constante, et que la résistance totale du conducteur est égale à la somme de ces résistances partielles, cette loi serait probablement parfaitement vraie et évidente; mais on entend généralement que, si des conducteurs de même substance et de même section, mais de longueurs l, l', l'', sont introduits successivement dans un circuit, leurs résistances au mouvement di-électrique sont proportionnelles aux longueurs l, l', l''.... Or cette loi ainsi formulée n'a *jamais été démontrée par aucune expérience*, et elle est complétement fausse; car elle est directement opposée à une autre loi qui semble parfaitement établie au contraire, à savoir, que *la résistance d'un conducteur est en raison inverse de sa section.*

Cette dernière loi, démontrée *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIX, page 419, nous conduit à la suivante, que nous admettons comme vraie, savoir : *que la résistance réelle d'un conducteur croît proportionnellement au carré de l'intensité chimique ou magnétique du mouvement qui y est établi.*

Soit donc

$$R = mi^2 l.$$

Un mouvement di-électrique est établi dans un conducteur homogène de longueur l, et y atteint une intensité magné-

tique i; si l'on donne au circuit un accroissement dl, on augmentera la résistance de dR, et le mouvement di-électrique subira une diminution correspondante $-di$. Nous ignorons la relation qui existe entre di et dr; mais l'*hypothèse* la plus immédiate et la plus simple est de faire $-di = ndr$.

Or

$$R = mi^2 l$$

donne

$$dR = mi^2 dl;$$

donc

$$-di = mni^2 dl = \frac{1}{A} i^2 dl.$$

Si tout le circuit était homogène, une intégration très simple nous donnerait tout de suite

$$i = \frac{A}{l + c}.$$

Mais tout circuit renferme nécessairement des surfaces dissymétriques dont la résistance, exprimée en longueur équivalente d'un conducteur homogène, est

$$r = a + \frac{b}{i} - \frac{c}{i^2},$$

et dont, par conséquent, la résistance vraie est

$$R = Ai^2 + Bi - C.$$

L'intégrale de toutes les résistances devient donc

$$-\int di = \frac{1}{A}\int_0^L i^2 dl + \frac{1}{B}\Sigma(ai^2 + bi - c),$$

$$-\int \frac{di}{i^2} = \frac{1}{A}\int_0^L dl + \frac{1}{B}\Sigma\left(a + \frac{b}{L} - \frac{c}{i^2}\right):$$

et enfin, après réductions faites,

$$i = \frac{A_1 + \frac{B_1}{i}}{L + D}.$$

Remarquons que la seule hypothèse que nous ayons faite est

$$\frac{di}{dr} = \text{constante}.$$

Cette hypothèse comprend peut-être les lois acceptées à priori par M. Ohm, mais au moins elle a l'avantage de les renfermer dans une expression unique et simple.

On peut voir aussi combien on est éloigné de la vérité, quand on dit que l'intensité d'un courant varie en raison inverse des résistances qu'il rencontre sur sa route. Si B était nul, on pourrait dire tout au plus que i est en raison inverse de la longueur l; mais la loi $r = mi^2 l$ transforme

$$i = \frac{A}{l}$$

en

$$\frac{r}{i} = A'.$$

Ce qui nous montre que quand un circuit augmente de longueur, sa résistance totale et effective diminue au lieu de croître, à cause de la diminution qui en résulte dans l'intensité du mouvement di-électrique.

Au reste, ma formule, par sa nature même, rentrera toujours sensiblement dans la loi de MM. Ohm et Pouillet, lorsque le courant aura acquis une intensité suffisante; car $\frac{B}{i}$ diminue quand i augmente. Mais ce n'est là qu'un cas particulier, et même très-particulier; car, dans une pile électrique, B croît avec le nombre des couples.

La présence du terme $\frac{B}{i}$ est sans doute regrettable, parce qu'elle complique les phénomènes; le terme A perd de sa signification théorique : on ne sait plus bien où trouver ce que l'on appelle force électromotrice d'une pile. Nous croyons cependant ces inconvénients moindres que ceux auxquels on s'exposerait en s'appuyant, dans des recherches

expérimentales, sur des lois reconnues inexactes ou incomplètes.

5. J'ai déjà donné, dans mon premier Mémoire, plusieurs séries d'expériences qui montraient toute l'importance du terme $\frac{B}{i}$; à ces expériences je vais en ajouter d'autres faites avec le plus grand soin, et qui nous conduiront aux mêmes résultats. Je dirai cependant auparavant quelques mots sur une modification que j'ai fait subir à mon empodiomètre.

Dans une éprouvette AB, *Pl. II, fig.* 1, j'ai disposé deux tubes de même diamètre, dont l'un A était bien calibré; ces deux tubes, à leur partie inférieure, étaient implantés dans un bouchon qui remplissait l'éprouvette, en sorte que la région A ne pût communiquer avec la région supérieure que par l'intermédiaire des deux tubes. Le niveau du liquide, sulfate de cuivre, s'élevait dans l'appareil de 2 centimètres au moins au-dessus des tubes; enfin, dans l'un de ceux-ci était un bon thermomètre, dans l'autre A se promenait un disque de cuivre dont les déplacements pouvaient être évalués à $\frac{1}{40}$ de millimètre. Par cette disposition, les oscillations du disque mobile dans son tube se traduisaient nécessairement par des oscillations correspondantes dans la colonne liquide qui baignait le thermomètre; et l'on obtenait ainsi des indications thermométriques d'une grande exactitude.

Je me suis également servi d'un empodiomètre métallique, de la forme du rhéostat de Wheatstone, et dont les cylindres avaient 20 centimètres de longueur et 15 centimètres de diamètre. Afin de tendre le fil empodiométrique d'une manière constante, ces cylindres étaient munis chacun d'une poulie, sur la gorge de laquelle un cordonnet de soie tendu par un poids s'enroulait de manière à faire tourner ces cylindres en sens contraires, comme l'indique la *fig.* 2. Ce moyen m'a paru simple et très-commode.

Le fil métallique était en laiton, mais sa résistance a toujours été ramenée à l'unité normale.

Au reste, je ne me suis servi de cet appareil que pour voir si ma formule s'applique également aux courants thermo-électriques; et voici les résultats que j'ai obtenus en opérant sur une pile bismuth et cuivre, dont la température était de 100 degrés à une soudure, et de 20 degrés à l'autre :

INTENSITÉ.	RÉSISTANCE calculée. Formule A.	RÉSISTANCE observée.	DIFFÉRENCE.	FORMULE B.	DIFFÉRENCE.
261,9	0,359	0,359	0,0	0,358	— 1
240,4	0,440	0,340	0,0	0,440	0
218,7	0,538	0,537	— 1	0,539	+ 2
197,1	0,658	0,658	0,0	0,659	+ 1
175,4	0,807	0,807	0	0,809	+ 2
153,5	1,002	1,001	— 1	1,003	+ 2
131,7	1,261	1,260	— 1	1,263	+ 3
109,8	1,626	1,625	— 1	1,626	+ 1
87,8	2,180	2,180	0	2,175	— 5
65,89	3,110	3,109	— 1	3,080	— 29
44,0	5,002	5,000	— 2	4,890	—110

$$\text{Formule A...}\quad i = \frac{233,84 + \frac{439,65}{i}}{l + 0,540}.$$

$$\text{Formule B...}\quad i = \frac{239,68}{l + 0,557}.$$

Ainsi donc, même pour la pile thermo-électrique, la formule de Ohm n'est point rigoureusement l'expression des faits qui s'accordent beaucoup mieux avec ma formule. Toutefois, ici, le terme en *i* est faible; et si je n'eusse pas été prévenu de son existence, et que j'eusse arrêté mes expériences à l'intensité 109, il m'eût été fort difficile de le découvrir.

6. J'ai étudié, dans les expériences dont les résultats

suivent, quelques-unes des principales circonstances qui influent sur la pile, ou plutôt je les ai indiquées.

1°. *Influence du couple sur la force électromotrice.*

Une lame de zinc amalgamé et une lame de cuivre ont été placées parallèlement et verticalement dans un vase cylindrique, dont elles touchaient le fond; puis on a versé du liquide dans le vase, successivement à deux hauteurs, telles que les surfaces dont les lames plongeaient étaient dans le rapport de 1 à 6. Une autre expérience a été faite avec un petit bâton de zinc distillé, amalgamé, et un fil de cuivre :

$$\text{Surf.} = 6, \qquad t = 13^\circ{,}65, \quad i = \frac{4592{,}7 + \frac{93086{,}2}{i}}{l + 6{,}72};$$

$$\text{Surf.} = 1, \qquad t = 13^\circ{,}73, \quad i = \frac{2758{,}7 + \frac{76700{,}0}{i}}{l + 4{,}10};$$

$$\text{Fil de cuivre}, \qquad t = 12^\circ{,}90, \quad i = \frac{2262{,}1 + \frac{63761}{i}}{l + 10{,}95}.$$

Une seconde série a été faite en plongeant la lame zinc dans de l'eau acidulée, la lame cuivre dans du sulfate de cuivre :

$$\text{Surf.} = 7, \qquad t = 15^\circ{,}8, \quad i = \frac{11720 + \frac{16134{,}9}{i}}{l + 27{,}1};$$

$$\text{Surf.} = 2, \qquad t = 15^\circ{,}76, \quad i = \frac{11592 + \frac{28987}{i}}{l + 27{,}96}.$$

L'expérience a été faite d'une troisième manière, avec des têtes de pipe plongeant dans du sulfate de cuivre, et remplies d'amalgame pâteux de zinc. J'ai mesuré d'abord la force électromotrice de deux couples semblables, pris isolément; puis je les ai réunis de manière à former un couple double en surface :

N° 1, $t = 16°,69$, $i = \frac{9663,12 + \frac{148856,94}{i}}{l + 5,58}$;

N° 2, $t = 16°,69$, $i = \frac{9463,2 + \frac{152014,9}{i}}{l + 4,96}$;

Nos 1 et 2, $t = 16°,56$, $i = \frac{9830,9 + \frac{304477,4}{i}}{l + 4,58}$.

Dans toutes ces expériences, la force électromotrice a évidemment augmenté avec la grandeur des couples, mais d'une manière inégale dans les trois séries d'expériences.

Le cuivre influe aussi bien que le zinc sur cette variation, mais d'une manière différente.

2°. *Influence du degré de concentration du sulfate de cuivre dans lequel est plongé l'amalgame.*

Les expériences suivantes ont été faites avec les têtes de pipe, en opérant tantôt avec une dissolution concentrée de sulfate de cuivre, tantôt avec une dissolution très-étendue du même sel :

Dissolution concentrée, $t = 16°,70$, $i = \frac{9663,1 + \frac{148856,0}{i}}{l + 5,58}$;

Dissolution étendue, $t = 16°,71$, $i = \frac{9644,3 + \frac{141540,2}{i}}{l + 9,1}$.

3°. *Influence de la quantité de zinc dissous dans l'amalgame.*

Amalg. liquide, $t = 16°,70$, $i = \frac{9663,12 + \frac{148856}{i}}{l + 5,58}$;

Amalg. pâteux, $t = 16°,69$, $i = \frac{9463,2 + \frac{152014,9}{i}}{l + 4,96}$.

4°. *Influence du métal électropositif.*

Amalgame de zinc, $t = 16°,69$, $i = \dfrac{9663,12 + \dfrac{148856}{i}}{l + 5,58}$;

Amalgame d'étain, $t = 16°,30$, $i = \dfrac{4671,1 + \dfrac{43774,7}{i}}{l + 7,2}$;

Amalg. plomb et antimoine............ $t = 16°,24$, $i = \dfrac{3620,7 + \dfrac{234161}{i}}{l + 3,5}$.

5°. *Influence du liquide dans lequel est plongée la tête de pipe.*

Sulfate de cuivre, $t = 15°,3$, $i = \dfrac{9388,1 + \dfrac{138304}{i}}{l + 4,34}$;

Acétate de cuivre, $t = 15°,3$, $i = \dfrac{10197,8 + \dfrac{141050,0}{i}}{l + 22,18}$;

Bich. de cuivre, $t = 15°,4$, $i = \dfrac{9177,6 + \dfrac{116527,0}{i}}{l + 0,76}$;

Nitrate de cuivre, $t = 15°,55$, $i = \dfrac{11059,1 + \dfrac{13090,36}{i}}{l + 4,44}$

Sulfate ammoniaco-cuivrique...... $t = 15°,7$, $i = \dfrac{8337,8 + \dfrac{55444,02}{i}}{l + 6,69}$.

6°. *Influence du liquide et du métal électronégatif.*

Nitrate plombique : plomb, amalg. de zinc.......... $t = 15°,17$, $i = \dfrac{5515,14 + \dfrac{142243,2}{i}}{l + 6,3}$;

Nitrate cuivrique : cuivre, amalg. de zinc....... $t = 15°,55$, $i = \dfrac{11039,1 + \dfrac{13090,36}{i}}{l + 4,14}$.

7°. *Influence du métal électronégatif, et de l'état des surfaces des métaux.*

Les expériences suivantes ont été faites avec un petit lingot de zinc distillé, amalgamé une seule fois avant la série des expériences.

Afin d'avoir un terme de comparaison, j'ai opéré à trois reprises sur le même cuivre, dans l'ordre qu'indique le tableau suivant :

Fil de cuivre, $t = 12^\circ{,}9$, $i = \dfrac{4003{,}98 + \dfrac{112856{,}7}{i}}{l + 19{,}35}$;

Fil d'argent, $t = 12^\circ{,}9$, $i = \dfrac{1954{,}36 + \dfrac{102076{,}45}{i}}{l + 19{,}3}$;

Fil d'or, $t = 13^\circ{,}07$, $i = \dfrac{3075{,}05 + \dfrac{21538{,}4}{i}}{l + 28{,}3}$;

Fil de cuivre, $t = 13^\circ{,}21$, $i = \dfrac{3482{,}66 + \dfrac{107800{,}3}{i}}{l + 21{,}42}$;

Fil de fer, $t = 13^\circ{,}47$, $i = \dfrac{1709{,}32 + \dfrac{88074{,}8}{i}}{l + 18{,}00}$;

Fil de platine, $t = 13^\circ{,}66$, $i = \dfrac{3177{,}73 + \dfrac{175710{,}12}{i}}{l + 21{,}02}$;

Fil de cuivre, $t = 13^\circ{,}84$, $i = \dfrac{2609{,}6 + \dfrac{112370{,}34}{i}}{l + 25{,}25}$.

La diminution de la force électromotrice du couple cuivre-zinc peut tenir à plusieurs causes : d'abord à l'altération de la lame zinc, puis à l'altération de la face cuivre Chaque expérience durait peu de temps ; le vase contenant le couple était très-grand, relativement aux dimensions des métaux ; ceux-ci étaient distants de 3 centimètres ;

enfin, l'eau acidulée en était renouvelée après chaque expérience, une grande quantité en ayant été préparée à l'avance. J'ai donc cherché à diminuer autant que possible les causes d'altération du cuivre.

Si l'on compare mes résultats à ceux que M. Wheatstone a obtenus sur le même sujet, on trouvera qu'ils diffèrent en plusieurs points.

La principale cause de ces différences vient, je crois, de ce que Wheatstone s'est appuyé dans ses calculs sur la loi de Ohm, qui est inexacte.

7. J'ajouterai à ce qui précède d'autres déterminations prises sur des piles déjà étudiées par d'autres observateurs, dans le but de ramener leurs observations aux unités que j'ai adoptées et proposées. M. Poggendorff, dans ses mesures, s'appuyait, comme Wheatstone, sur la loi de Ohm. Je ne reviendrai pas sur l'appréciation de ce procédé, que j'ai discuté dans mon premier Mémoire.

Expériences nouvelles.

Amalgame d'étain, cuivre, sulfate de cuivre.

$$t = 18^o, \qquad i = \frac{3951,7 + \frac{35585,5}{i}}{l + 4,28}.$$

Amalgame de zinc, cuivre, sulfate de cuivre.

$$t = 18^o, \qquad i = \frac{9638,2 + \frac{133222,1}{i}}{l + 5,99}.$$

Les deux couples précédents mis bout à bout.

$$t = 18^o, \qquad i = \frac{13651,6 + \frac{149342,3}{i}}{l + 9,21}.$$

Acide sulfurique à 100 Aq., zinc amalgamé, acide nitrique fort, platine (des bulles de gaz ont paru sur le platine).

$$t = 13^o,8, \qquad i = \frac{5406 + \frac{15586,4}{i}}{l + 3,65}.$$

Acide nitrique étendu { zinc amalgamé, platine.

(Bulles de gaz sur le platine.)

$$t = 13^o,9, \qquad i = \frac{6674,19 + \frac{47833,8}{i}}{l + 1,18}.$$

Expériences anciennes.

Couple étain-cuivre.

$$i = \frac{6761,3}{l + 14}.$$

Couple zinc-cuivre.

$$i = \frac{25921,5}{l + 27,7}.$$

Les deux couples mis bout à bout.

$$i = \frac{32799,5}{l + 40,86}.$$

Acide sulfurique étendu, ac. nitrique zinc et charbon.

$$i = \frac{2105,7}{l + 6,3}.$$

Idem, platine.

$$i = \frac{2128,7}{l + 5,04}.$$

Expériences nouvelles.

Acide nitrique très-concentré { platine, zinc amalgamé.

$$t = 13^\circ,8, \quad i = \frac{25235,2 - \frac{124310,68}{i}}{l + 18,4}.$$

Acide chromique pur { zinc amalgamé, cuivre.

$$t = 14^\circ,23, \quad i = \frac{20010,3 + \frac{1069488}{i}}{l + 25,64}.$$

Bichromate de potasse { zinc amalgamé, cuivre.

$$t = 14^\circ,23, \quad i = \frac{6980,5 + \frac{89106,4}{i}}{l + 63,74}.$$

Bichromate de potasse plus étendu.

$$t = 14^\circ,20, \quad i = \frac{5837,9 + \frac{126555,7}{i}}{l + 45,15}.$$

Bichromate de potasse plus étendu encore.

$$t = 14^\circ,22, \quad i = \frac{6533,1 + \frac{70554,0}{i}}{l + 33,98}.$$

Bichromate de potasse encore plus étendu.

$$t = 14^\circ,23, \quad i = \frac{6820,7 + \frac{63636,7}{i}}{l + 70,79}.$$

Sulfate de cuivre { cuivre, zinc amalgamé.

$$t = 15^\circ,7, \quad i = \frac{9663,1 + \frac{14856}{i}}{l + 5,58}.$$

Expériences anciennes.

Acide sulfurique, zinc amalgamé, liqueur chromique, charbon.

$$i = \frac{2161}{l + 12,3}.$$

Idem, platine.

$$i = \frac{1342}{l + 8,3}.$$

Idem, cuivre.

$$i = \frac{1320}{l + 6,34}.$$

Acide sulfurique, zinc amalgamé, sulfate cuivrique, cuivre.

$$i = \frac{1384}{l + 5,7}.$$

Dans toutes les expériences où je me suis servi d'amalgame, cet amalgame était renfermé dans une tête de pipe.

J'ai également opéré avec les peroxydes que j'avais tassés dans des têtes de pipe.

Acide sulfurique à 100 Aq., oxyde de plomb, platine.

$$t = 13^\circ,8, \quad i = \frac{32153,8 - \frac{1292058,1}{i}}{l + 50,4}.$$

Acide sulfurique à 100 Aq., oxyde de manganèse, platine.

$$t = 13^\circ,8, \qquad i = \frac{9038,3 + \frac{81165,2}{i}}{l + 101,9}.$$

Acide sulfurique à 100 Aq., acide nitrique, platine.

$$t = 13^\circ,8, \qquad i = \frac{5406 + \frac{15586,4}{i}}{l + 3,65}.$$

J'arrêterai là cet exposé de formules : c'est assez, je crois, pour établir d'une manière nette l'exactitude de la modification que je propose d'apporter à la loi de Ohm, et pour montrer toute l'étendue de la question qui embrasse la mesure des forces électromotrices des piles.

Ce sujet a déjà été l'objet d'un très-grand nombre de déterminations; mais tout y est à refaire. En effet, la plupart des physiciens se sont contentés de mesurer l'intensité du courant d'une pile, sans avoir égard aux résistances du circuit. Or cette manière d'opérer conduit aux conséquences les plus fausses. D'autres, tels que MM. Wheatstone et Poggendorff, ont appliqué la formule de Ohm; mais outre que cette formule n'est point exacte, comme ils n'ont fait connaître ni leur unité empodiométrique, ni leur unité di-électromagnétique, leurs résultats ne peuvent point se comparer.

8. Je résumerai ainsi les lois de la pile, auxquelles je suis arrivé dans le travail de révision auquel je viens de me livrer, et dont les résultats sont consignés dans mes deux Mémoires :

1°. La résistance r d'un conducteur homogène, pour un même mouvement di-électrique, croît en raison inverse de sa section s,

$$rs = a.$$

2°. La résistance d'un conducteur homogène est proportionnelle au carré de l'intensité magnétique ou chimique

du mouvement di-électrique,

$$r = ni^2 l.$$

3°. Par conséquent, le rapport des résistances de deux conducteurs homogènes est constant :

$$\frac{r}{r'} = \frac{nli^2}{n'l'i^2} = \frac{nl}{nl'}.$$

4°. Cette résistance dépend de la nature du conducteur, de son état moléculaire, de sa température, suivant des lois qu'on ignore encore, ou qu'on ne connaît que d'une manière très-imparfaite; peut-être aussi de l'origine ou de la nature du mouvement di-électrique.

5°. La résistance aux surfaces dissymétriques, toujours groupées deux par deux, a pour expression la formule suivante :

$$r = ai^2 + bi - c.$$

6°. Par conséquent, le rapport des résistances de deux surfaces dissymétriques ne saurait être constant.

7°. Si $r_1 = ai^2 + bi - c$ représente la résistance d'une surface dissymétrique de section 1, $r_n = \frac{ai^2}{n} + bi - nc$ représentera la résistance d'une surface dissymétrique de section n. La résistance diminue donc, en général, quand la surface dissymétrique augmente, mais suivant une autre loi que la proportionnalité.

8°. La résistance r croît toujours avec l'intensité i; mais si l'on exprime cette résistance en fonction d'une longueur l, correspondante d'un conducteur homogène, $l = a' + \frac{b'}{i} - \frac{c'}{i^2}$, il n'en est plus ainsi de l: l augmente jusqu'à ce que l'on ait $b' = \frac{2c'}{i}$, auquel cas elle atteint un maximum; au delà elle décroît avec i.

9°. a, b et c dépendent de la nature des surfaces dissymétriques (c'est-à-dire de la nature des corps en contact), de leur état, de leur température, suivant des lois que

nous ignorons encore; cependant a paraîtrait devoir son origine aux gaz qui se déposent sur les surfaces, et qui agiraient comme conducteurs homogènes dans leur étendue.

10°. L'intensité chimique ou magnétique d'un mouvement di-électrique, établi dans un circuit fermé, dépend de la nature de la force motrice, que nous ignorons encore, et des résistances diverses du circuit.

11°. Il est indispensable, pour avoir une formule qui représente assez exactement les faits, d'accorder dans cette formule la place qui convient aux résistances dissymétriques, jusqu'à présent négligées ou mal connues; dans ce cas, la formule devient

$$i = \frac{A + \frac{B}{i}}{L + c}.$$

12°. Il est inexact de dire que, dans un circuit fermé, le courant varie en raison inverse des résistances du circuit. A cause de $R = ni^2 (L + c)$, la formule précédente devient

$$R = A'i + B'.$$

RECHERCHES SUR LES DIVERS COMPOSÉS PLATINIQUES DÉRIVÉS DU SEL VERT DE MAGNUS;

Par M. RAEWSKY,
Ingénieur des Mines de Russie.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 17 août 1846.)

L'étude des combinaisons du platine, dans lesquelles on ne retrouve plus les propriétés ordinaires de ce métal, occupe déjà depuis longtemps l'attention des chimistes. Ainsi le sel vert, découvert par M. Magnus, a donné lieu aux belles recherches de M. Gros, auxquelles se rattachent celles de M. Reiset et de M. Peyronne, qui en sont, pour ainsi dire, le complément. En présence de tant et de si

consciencieux travaux, il semble difficile d'espérer un résultat digne d'attention, et l'on croirait plutôt, au premier abord, le sujet complétement épuisé; mais si l'on compare entre eux les faits observés par divers auteurs, on voit qu'il n'en est pas ainsi, et qu'il reste encore des études à faire dans cette direction pour combler de nombreuses lacunes. Le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie renferme quelques faits nouveaux sur ces combinaisons, et qui doivent nécessairement rentrer dans le même cadre.

Le but de mes recherches se résume ainsi :

1°. Savoir si le dépôt de platine accompagne toujours la formation du sel nitrique de M. Gros, qu'on obtient, comme on sait, en traitant le sel vert de Magnus par l'acide nitrique, et si l'on ne pourrait pas expliquer la formation de ce composé par une équation chimique.

2°. Confirmer par l'expérience l'idée émise par M. Laurent, que le radical de M. Gros n'est autre chose que le radical de M. Reiset, dans lequel l'équivalent d'hydrogène est remplacé par le chlore; cas dans lequel, en traitant le radical de M. Reiset par le brome ou le chlore, on devrait avoir une substitution de l'hydrogène par ces derniers.

3°. Enfin, voir si le corps blanc chloré de M. Peyronne donne, dans les mêmes circonstances, c'est-à-dire en le traitant par le brome ou le chlore, les mêmes produits que ceux qu'on obtient avec le radical chloré de M. Reiset, et, par conséquent, avoir une autre preuve de l'identité de ces deux séries de sels.

Préparation du sel vert.

Pour obtenir le sel nitrique de M. Gros, il faut se procurer d'abord le sel vert de platine découvert et analysé par M. Magnus. Pour la préparation du protochlorure de platine, qui est indispensable à la production de ce sel vert, j'ai suivi constamment la méthode indiquée par M. Reiset, et qui consiste à évaporer jusqu'à siccité la dissolution de

platine dans l'eau régale, et à chauffer avec soin dans une capsule de porcelaine le résidu brun, qui est le bichlorure de platine, jusqu'à ce qu'il ait perdu la moitié de son chlore. La poussière jaune-verdâtre ainsi obtenue est insoluble dans l'eau, vient nager à sa surface sans se mouiller, et ne communique à ce liquide aucune coloration. Le protochlorure ainsi préparé est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique, et la dissolution rouge foncé est traitée ensuite par l'ammoniaque en excès. La liqueur se trouble aussitôt, et en continuant d'ajouter de l'ammoniaque, on voit le dépôt qui s'est formé prendre une teinte de plus en plus verte; de sorte que, quand il y a de l'ammoniaque en excès, il se dépose au fond du vase un sel cristallin d'un vert foncé. Cependant je dois remarquer ici que cette couleur verte foncée ne se produit pas toujours, et que, suivant les circonstances dans lesquelles se place l'opérateur, on obtient les différents degrés d'intensité de la couleur.

Pendant le cours de mes recherches, j'ai eu l'occasion de voir qu'en variant le degré de concentration de la liqueur acide contenant du protochlorure, et la température de ce liquide, on obtient un sel d'un vert plus ou moins foncé. Ainsi, en opérant dans des liqueurs chaudes ou froides, concentrées ou étendues, j'ai obtenu une série de sels verts, tantôt cristallisés, tantôt amorphes, ayant une couleur différente. Il m'est arrivé une fois même de recueillir un sel d'une couleur vert sale et non cristallisé, dont j'ai fait l'analyse afin de m'assurer si réellement j'avais affaire au sel vert découvert par M. Magnus. Les résultats de l'expérience sont venus confirmer la composition attribuée par M. Magnus au sel vert de platine. En effet :

		Trouvé.		Calculé.
1 équiv. de platine.....	1233	63,67	64,09	64,28
1 équiv. de chlore.....	443	22,73	23,08	23,46
3 équiv. d'hydrogène...	37,5	2,05	2,00	1,96
1 équiv. d'azote.......	175	»	»	10,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$PtCl, AzH^3.$$

Pour doser le platine et le chlore, j'ai mélangé la substance, desséchée préalablement à 120 degrés, avec le carbonate de soude pur réduit en poudre fine, et calciné le mélange dans un creuset de platine. De cette manière, j'ai eu le platine après l'épuisement de la masse par l'eau, et le chlore à l'état de chlorure de sodium dans la liqueur filtrée, d'où je l'ai précipité par l'azotate d'argent dans une liqueur rendue acide par l'acide nitrique.



Action de l'acide nitrique sur le sel vert.

Cette action remarquable a été étudiée, pour la première fois, par M. Gros, et, comme on le sait, elle lui a servi à découvrir une série de sels nouveaux décrits dans son Mémoire. Voici comment s'exprime M. Gros (1) :

« Quand on traite à chaud le sel vert par l'acide nitrique » concentré, ce dernier l'attaque promptement : il brunit » aussitôt, et en continuant à le chauffer, il se transforme » en une poudre blanche, grenue, cristalline, qui se dissout » facilement dans l'eau, en laissant au fond du vase une » poudre grise de platine métallique parfaitement pure. »

Ainsi, suivant M. Gros, le sel blanc cristallin et le platine métallique sont les deux seuls produits qui se forment dans cette réaction. Quelques chimistes, à ma connaissance, ont répété ces expériences ; mais le résultat obtenu était différent de celui de M. Gros. Par exemple, ils n'ont pas remarqué la formation d'une poudre grise de platine métallique : en reprenant cette question, j'ai dû suivre nécessairement la marche indiquée par M. Gros ; je me suis placé dans les mêmes circonstances, et je dois dire que, malgré ces précautions, je ne suis pas arrivé à des résultats

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXIX, page 209.

semblables aux siens. En effet, je n'ai jamais pu, en traitant le sel vert à chaud par l'acide nitrique concentré, remarquer le dépôt de platine, si ce n'est dans un cas tout à fait exceptionnel et que je décrirai plus tard. De plus, pendant très-longtemps, je me trouvais en désaccord complet avec les résultats analytiques énoncés par M. Gros, car le sel nitrique que j'obtins diffère essentiellement par sa composition du sien. J'ai dû, par conséquent, chercher la cause de cette dissemblance; et maintenant que je la connais, je crois qu'il ne sera pas sans utilité de rapporter ici quelques détails de préparation, afin de préciser la manière d'obtenir le sel nitrique de M. Gros, dont l'existence, ainsi que la composition, ne peut être mise en doute. Je n'ai pas grand'chose à ajouter au procédé donné par M. Gros pour la préparation de son sel nitrique, si ce n'est que je dois faire ressortir ici l'influence de la plus ou moins grande quantité d'acide nitrique employée, car c'est là le point important du succès. En effet, la quantité de ce dernier acide a une influence énorme sur la nature du sel obtenu, et l'on conçoit cela facilement, dès qu'on se rappelle que l'acide nitrique est un agent d'oxydation très-puissant. Ainsi, qu'on prenne un léger excès d'acide nitrique, ou même un très-grand excès de ce dernier, la quantité du sel vert étant la même, on tombe constamment sur le même sel, c'est-à-dire ayant la même composition, et qui sort tout à fait de la série découverte par M. Gros. Au contraire, si l'on fait réagir sur le sel vert, un défaut d'acide nitrique, une quantité à peine suffisante pour l'attaquer et le transformer en poudre blanche grenue, c'est le sel nitrique de M. Gros qui prend naissance. Je dirais même qu'il serait plus prudent d'ajouter, au commencement de l'opération, très-peu d'acide; et, dans le cas où tout le sel vert ne serait pas attaqué, d'en ajouter davantage; car ce sel, une fois formé, résiste à l'action de cet agent. Le résidu blanc, grenu, ainsi obtenu et dissous dans l'eau, donne, par des cristallisations

répétées, un sel qui cristallise en prismes aplatis. Soumis à l'analyse après la seconde cristallisation, il m'a présenté des nombres presque théoriques pour le chlore et le platine; ce qui m'a dispensé de faire une étude plus complète de ce sel.

Après avoir ajouté quelques notions sur la préparation du sel nitrique de M. Gros, je passe à la description du procédé qui m'a servi pour préparer le mien, et je dois dire dès à présent que, si le désaccord existe entre les résultats de M. Gros et les miens, cela tient à ce que j'ai employé un petit excès d'acide nitrique, et dès le commencement de l'opération. Plus tard, dans un autre but, j'ai essayé d'augmenter la dose d'acide considérablement, mais le résultat a été le même : c'est du reste, comme on le verra, la seule différence qui existe dans la préparation des deux sels.

Quand on fait réagir sur le sel vert de l'acide nitrique concentré et en excès, ce dernier l'attaque promptement; il brunit aussitôt, et donne naissance à un sel blanc grenu, très-soluble dans l'eau, et, en outre, à un dégagement de vapeurs rutilantes très-abondantes. Si l'on continue l'ébullition jusqu'à ce que le dégagement des vapeurs nitreuses ait cessé et que tout le sel vert se soit transformé, puis qu'on laisse refroidir un peu le liquide, on obtient la plus grande quantité possible de ce sel blanc en décantant les eaux mères, et jetant sur un filtre le résidu, qu'on lave avec une très-petite quantité d'eau. On pourrait, du reste, se passer de cette dernière opération, qui perd beaucoup de sel, puisqu'on peut éliminer l'acide par des cristallisations répétées.

Le sel blanc ainsi préparé est détaché du filtre, dissous dans l'eau à la température voisine de l'ébullition, puis mis à cristalliser dans le vide, sous la machine pneumatique, au-dessus de l'acide sulfurique. Après quatre cristallisations successives, et toujours dans le vide, on obtient un sel qui

bone, on a eu soin de faire le vide avant la combustion, et après on a fait passer dans l'appareil un courant d'air sec et privé de son acide carbonique. Le tube renfermait, en outre, de l'oxyde de cuivre mélangé avec la matière, et du cuivre réduit par l'hydrogène, pour détruire les composés nitreux.

Pour le reste, j'ai procédé à la manière ordinaire :

Parmi les éléments qui entrent dans la constitution du sel nitrique, celui qui présente le plus de difficulté pour le dosage est, sans contredit, l'azote. Il m'a fallu faire bien des analyses vaines pour arriver à un résultat satisfaisant. On comprendra, du reste, sans peine, cette difficulté, si l'on se rappelle que le sel nitrique déflagre dès qu'on commence à le chauffer. De là, productions de vapeurs nitreuses, et, par conséquent, excès d'azote dans l'analyse.

Toutefois ces difficultés ne sont pas insurmontables, et j'ai été bien loin de reculer devant cet obstacle. Pour mon compte, j'ai préféré le vaincre que de m'en rapporter à une détermination indirecte (1); et après plusieurs tentatives infructueuses, j'ai dosé l'azote dans cette substance d'une manière aussi exacte que possible.

Pour parvenir à des résultats satisfaisants, il m'a fallu employer un tube d'environ 1 mètre de longueur, diviser la matière dans une très-grande quantité d'oxyde de cuivre, et, pour détruire les vapeurs nitreuses, présenter une longue colonne de cuivre réduit par l'hydrogène. Après avoir chassé l'air du tube au moyen d'acide carbonique, et en ayant soin d'avoir constamment un faible courant, j'ai chauffé le tube très-graduellement et par petites portions; et ce n'est qu'à la fin de l'opération que j'ai fait passer un excès d'acide carbonique pour éliminer les dernières portions d'azote contenues dans le tube.

L'oxygène a été dosé par différence. On me dispensera

(1) M. Gros, dans son travail, a bien fait voir cette difficulté, mais il a déduit la formule de son sel en dosant seulement trois de ses éléments.

d'énumérer ici tous les résultats d'analyse; car, pour déduire la composition exacte de ce nouveau sel nitrique, je n'ai pas pu me borner à une seule préparation et à deux analyses pour chaque élément : j'ai été obligé de multiplier le nombre des préparations, et de contrôler ainsi la composition de chaque sel par de nouvelles analyses. Je ne donne donc ici que les résultats de quatre analyses, qui correspondent à quatre préparations différentes. D'autres résultats pour les mêmes sels sont assez concordants pour que je puisse les passer sous silence.

Analyse du sel nitrique desséché à 120 degrés :

		Trouvé.				
		I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Pt...	2466	43,49	43,82	44,17	44,10	43,96
Cl...	443	7,65	7,68	8,00	8,00	7,89
H....	150	2,72	2,76	2,73	2,73	2,67
Az...	1050	20,57	20,4	19,54	19,00	18,72
O....	1500	25,42	25,50	25,46	26,17	26,76
	5600 = 2 équiv.					100,00

Ce qui conduit à la formule

$$Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^2Az^4H^{12},\ 2AzO^6 = 2\text{ éq., ou } Pt\left\{\begin{matrix}Cl^{\frac{1}{2}}\\O^{\frac{1}{2}}\end{matrix}\right. OAz^2H^6,\ AzO^6 = 1\text{ éq.}$$

Connaissant maintenant la composition de ce sel nitrique, ainsi que de celui qui se dépose dans les eaux mères par le refroidissement, et en tenant compte des produits secondaires qui prennent naissance, nous pouvons représenter la réaction qui se passe quand on vient à traiter le sel vert de Magnus par un très-grand excès d'acide nitrique, par l'équation suivante :

$$8\,PtClAzH^3 + 12\,AzO^6H + 12\,AzO^6H = Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^2Az^4H^{12},\ 2AzO^6$$
$$+ Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. O^2Az^4H^{12},\ 2AzO^6 + Pt^4O^4,\ 8AzO^4$$
$$+ 19HO + 5HCl + 12AzO^4.$$

D'où il résulte que, sur 24 équivalents d'acide nitrique monohydraté, il y a 12 équivalents seulement qui sont détruits pour former mes deux nouvelles bases du peroxyde de platine, de l'acide chlorhydrique, de l'acide hypoazotique et de l'eau; tandis que les 12 autres équivalents d'acide nitrique sont employés pour former des nitrates correspondant à ces acides. Il est probable que, dans le commencement de la réaction, c'est le protoxyde de platine qui prend naissance, mais qu'il se détruit ensuite en présence d'un grand excès d'acide nitrique.

Comme le sel nitrique que j'obtiens renferme presque moitié moins de chlore que le sel de M. Gros, il était curieux de savoir si, en employant une quantité assez considérable d'acide nitrique comparativement au sel vert, on ne parvenait pas à éliminer tout le chlore sous l'influence de cet agent, et de tomber ainsi sur un autre sel ne contenant pas trace de chlore. C'est dans ce but que le sel nitrique du n° 4 a été préparé de la manière suivante : On a pris 14 grammes de sel vert, et on les a fait bouillir, pendant environ une heure, avec 250 grammes d'acide nitrique concentré. Après que la réaction a été terminée, on a décanté les eaux mères, et le résidu blanc, dissous dans l'eau, a été soumis à la cristallisation dans le vide. Les cristaux obtenus étaient plus beaux, plus définis que ceux des premières préparations. Les paillettes, toutes formées de rhomboèdres, présentaient un aspect brillant et une épaisseur considérable; mais l'analyse nous a appris qu'il n'existe entre eux aucune différence quant à la composition. De là nous pouvons conclure que, quel que soit l'excès d'acide nitrique employé pour opérer la destruction du sel vert, on obtient comme produit final de l'opération toujours le même sel, et que l'excès d'acide, bien loin d'être nuisible à sa formation, serait peut-être plus favorable; car on a un sel plus beau et mieux cristallisé. Le seul inconvénient qui résulte de l'emploi d'un très-grand excès d'acide nitrique, c'est

d'avoir les eaux mères qui retiennent beaucoup de platine; en effet, sur 14 grammes de sel vert, je n'ai obtenu qu'environ 3 grammes de sel parfaitement pur. Le sel nitrique de platine, dont je viens de faire connaître la composition, présente quelques réactions dignes d'intérêt: ainsi, lorsqu'on le traite par un carbonate alcalin, il donne un précipité blanc cristallin; avec l'oxalate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique, le précipité est blanc grenu; avec le chromate alcalin, il est jaune : mais le plus beau sel de cette série, c'est celui obtenu par un phosphate alcalin qui cristallise en petites aiguilles soyeuses douées d'un grand éclat, groupées en étoiles. Les acides sulfurique, acétique, tartrique, succinique, seuls ou combinés avec un alcali, ne produisent pas de précipité.

J'ai dit plus haut que le dépôt de platine ne se forme que dans un cas tout à fait exceptionnel. En effet, cherchant la cause pour laquelle je ne me trouvais pas d'accord avec le résultat signalé par M. Gros, j'ai eu l'occasion de voir que, quand on soumet le sel vert à l'action d'une température élevée, comprise entre 200 et 220 degrés dans une étuve, ce sel se décomposait partiellement sans changer, ni dans son aspect ni dans sa couleur; et qu'alors, si l'on venait à le traiter par l'acide nitrique, il donnait lieu à un dépôt gris qui ressemble, par ses propriétés physiques, à l'éponge de platine; mais l'examen ultérieur de ce produit a provoqué en moi quelques doutes pour le considérer comme du platine métallique pur. En effet, le dépôt observé dans ces circonstances n'a pas toujours cette couleur grise; quelquefois il présente l'aspect du noir de platine, ensuite il ne colore que faiblement l'eau régale. Il est vrai que la quantité sur laquelle j'opérais était très-petite : c'est pour cela que j'ai dû répéter les expériences sur une plus grande échelle. J'ai pris environ 30 grammes du sel vert, et je les ai soumis à l'action d'une température de 200 à 220 degrés.

Après m'être assuré, par un essai préalable, que le sel avait éprouvé une décomposition partielle, tout en conservant sa couleur, je l'ai dissous dans l'acide nitrique; le résidu blanc grenu, mélangé avec ce dépôt noir, a été dissous dans l'eau chaude, filtré et lavé avec soin, jusqu'à ce qu'il ne restât plus que le résidu noir. Après une dessiccation à la température de 100 degrés, j'ai détaché ce résidu avec soin du filtre, et la balance m'a indiqué qu'il n'y en avait que $0^{gr},030$. Voici ce qu'il m'a présenté. Chauffé à 150 degrés, il perdit $0^{gr},001$; soumis à la calcination au rouge, il a produit une légère déflagration, et la balance m'a indiqué une perte de $0^{gr},005$. Il est très-probable qu'une petite quantité de la matière s'est projetée en dehors de la capsule au moment de la déflagration : le résidu calciné m'a présenté alors tous les caractères du platine métallique.

Il m'a été impossible d'examiner ce résidu avec plus de détails, car je n'en ai eu à ma disposition que $0^{gr},030$ provenant de 30 grammes du sel vert. D'après cela, on voit que, pour se procurer de cette substance en quantité suffisante pour une analyse, il faut au moins agir sur 300 grammes, et même plus, de sel vert de Magnus.

Ceci bien établi, je passe maintenant à la description des sels auxquels le nitrate platinique donne naissance, la préparation et les propriétés.

Sels platiniques de la série $Pt^2 \left\{\begin{matrix} Cl \\ O \end{matrix}\right. O^4 Az^4 H^{12}$.

On obtient facilement cette série par une double décomposition, en partant du sel nitrique, qui est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud, avec d'autres sels solubles.

Phosphate.

Si l'on prend les dissolutions chaudes et concentrées du sel nitrique de platine et de phosphate de soude tribasique, et

qu'on les mélange ensemble, le sel se dépose sur-le-champ en houppes cristallines.

Si, au contraire, les liqueurs sont étendues et froides, la cristallisation ne s'opère que du jour au lendemain; ce dernier mode de préparation est préférable, en ce que le sel offre ainsi une cristallisation plus belle et plus régulière. Dans le premier cas, pour éviter que le phosphate de soude ne se mélange avec le phosphate platinique formé, il est bon de décanter les eaux mères encore tièdes; cependant on peut laisser refroidir le liquide sans que cela présente de graves inconvénients, car on se débarrasse facilement du phosphate de soude par un simple lavage à l'eau, dans laquelle le phosphate platinique est insoluble. Le sel ainsi obtenu est blanc; il cristallise en petites aiguilles douées d'un grand éclat, groupées en étoiles, et qui se feutrent facilement quand on les exprime entre des doubles de papier joseph. Il est très-peu soluble dans l'eau chaude, et presque insoluble dans l'eau froide; par la calcination, il donne un sublimé de chlorhydrate d'ammoniaque, de l'eau, et laisse pour résidu du platine métallique. Comme, du reste, ce dernier caractère est propre à la série entière de mes sels, je ne reviendrai pas davantage sur ce sujet en traitant les autres. C'est un sel tribasique dans lequel le troisième équivalent de base est remplacé par l'eau; il perd cet équivalent d'eau à la température de 150 degrés: cette perte en eau s'élève à 2,10 pour 100. A la température de 120 degrés, on touche déjà à l'eau de constitution; aussi faut-il avoir soin de ne jamais dépasser 100 degrés en séchant le sel. Soumis à l'analyse, ce sel m'a présenté les résultats suivants:

		Calculé.	Trouvé.		
Pt.....	2466	46,80	47,20 (*)	47,10 (*)	46,90 (**)
Cl.....	443	8,40	7,84	7,96	8,00
Az.....	700	13,28	13,40	13,43	»
H.....	162,5	3,00	2,70	2,78	2,80
Ph....	400	7,58	7,38	7,46	»
O.....	1100	19,94	22,42	21,27	»
	5271,5	100,00			

Ces résultats conduisent à la formule

$$Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^4Az^4H^{12},\ Ph\,O^6HO,\quad \text{ou}\quad Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^2Az^4H^{12},\ HO,\ Ph\,O^5.$$

Pour doser l'acide phosphorique, j'ai fait fondre le sel avec le carbonate de soude; la masse fondue a été traitée par l'eau, et saturée par un excès d'acide acétique pour détruire d'abord le carbonate non décomposé et rendre la liqueur acide. Cela fait, j'ai précipité l'acide pyrophosphorique par un poids connu d'alun de fer ammoniacal, en suivant la marche indiquée dans mon Mémoire (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXIV, page 681), avec cette différence, que le précipité de phosphate de fer a été pesé.

Oxalate.

On obtient ce sel par une double décomposition, en versant dans la dissolution du sel nitrique de platine, de l'oxalate neutre d'ammoniaque. Ce sel se dépose alors sous la forme d'une poudre blanche, grenue et cristalline, quelle que soit la concentration des liqueurs. On ne parvient pas à le faire recristalliser dans l'eau, car il est peu soluble, même dans l'eau chaude; de sorte qu'il suffit d'un simple lavage pour l'avoir dans un état de pureté satisfaisant. Ce sel, desséché à 120 degrés, et soumis à l'analyse,

(*) Séché à 120 degrés.
(**) Séché à 100 degrés.

m'a donné, en centièmes, les nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.	
2 Pt...	2466	47,79	47,00	47,20
Cl....	443	8,60	8,85	8,89
Az....	700	13,50	13,51	»
H.....	150	2,90	2,74	2,73
C.....	300	5,80	5,20	5,35
O....	1100	21,30	22,70	22,32
	5159 = 2 équiv.	100,00		

Ce qui conduit à la formule

$$Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^4 Az^4 H^{12}, 2C^2O^3, \quad \text{ou} \quad Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^2 Az^4 H^{12}, C^4O^8 = 2 \text{ équiv.}$$

Carbonate.

On peut préparer ce sel de deux manières différentes: prendre une dissolution moyennement concentrée de sel nitrique de platine, et y verser une solution du carbonate neutre d'ammoniaque, ou bien faire réagir le même réactif sur une dissolution étendue de sel nitrique. Dans le premier cas, le carbonate se dépose, par l'agitation, sous la forme d'une poudre blanche et grenue; dans le second cas, au contraire, la précipitation ne se fait que du jour au lendemain, et le précipité formé présente un aspect caillebotteux. Par la dessiccation, il se transforme en une poudre blanche et grenue, et ne présente, du reste, aucune différence, quant à la composition avec le premier sel. A cause du peu de solubilité de ce sel dans l'eau, on se contente de jeter le précipité sur le filtre et de le laver. L'analyse élémentaire faite sur le sel desséché à 120 degrés m'a donné les résultats suivants :

		Trouvé.			
Pt........	2466	49,00	49,70	49,75	51,20
Cl........	443	9,00	9,00	»	9,20
Az........	700	»	14,70	»	14,50
H........	150	2,97	3,00	3,00	3,10
C.........	150	2,98	3,00	3,00	3,10
O.........	900	21,35	20,60	»	18,70
	4809 = 2 équiv.				100,00

Ce qui conduit à la formule

$$Pt^2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ O \end{matrix} \right. O^2 H^{12} Az^4, C^2 O^6, \quad \text{ou} \quad Pt^2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ O \end{matrix} \right. O^4 H^{12} Az^4, 2CO^2.$$

La différence qui existe entre la série de sels que j'ai étudiée et celle de M. Gros ne permet nullement de les confondre. En effet, à part les propriétés, telles que la solubilité et les formes cristallines, le radical de ma série renferme 1 équivalent d'oxygène de plus que celui de M. Gros; sa composition et son mode de formation sont aussi tout à fait différents. Le nitrate de mon radical se forme sous l'influence d'un très-grand excès d'acide nitrique; celui de M. Gros, avec un défaut de cet acide de plus, et c'est là un caractère distinctif. Par une double décomposition, j'ai cherché inutilement à produire le sulfate, l'acétate, le succinate, sels que M. Gros a formés avec son radical.

Sels platiniques de la série $Pt^2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right. O^4 H^{12} Az^4$.

Chlorhydrate. — On l'obtient facilement en décomposant la solution du nitrate platinique par l'acide chlorhydrique. Ce sel se dépose sur-le-champ à l'état d'une poudre blanche et grenue; il est assez soluble dans l'eau froide, et beaucoup plus dans l'eau chaude : soumis à l'analyse, il m'a présenté les résultats suivants.

Ce sel a été desséché à la température de 120 degrés.

		Trouvé.		Calculé.
Pt..........	2466	47,30	47,10	47,00
Cl..........	1772	31,30	32,00	33,40
Az..........	700	13,40	13,50	13,20
H..........	150	2,66	2,70	2,83
O..........	200	5,34	4,70	3,87
	5288 = 2 équiv.			100,00

Ce qui donne, pour la formule,

$$Pt^2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right. O^2\,Az^4\,H^{12},\,Cl^2.$$

C'est un chlorhydrate qui sort tout à fait de la série que j'ai étudiée, et qui semble plutôt appartenir à la série du sel nitrique des eaux mères. En effet, étant donné un nitrate qui a pour formule

$$Pt^2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ O \end{matrix} \right. O^2\,Az^4\,H^{12},\,2\,Az\,O^6,$$

le chlorure correspondant devrait être représenté par

$$Pt^2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ O \end{matrix} \right. O^2\,Az^4\,H^{12},\,Cl^2.$$

Or, au lieu de ce composé, et qui résulte évidemment de l'action de 2 H Cl sur 2 équivalents du sel nitrique, j'obtiens un chlorhydrate provenant de l'action de 3 équivalents d'acide chlorhydrique sur 2 équivalents du même sel. La formation de ce composé se conçoit, du reste, par la présence d'un excès d'acide chlorhydrique qu'on emploie pour sa préparation; et il est évident que, pour l'obtenir à l'état de pureté convenable, il faut qu'il y ait dans la liqueur un très-grand excès de ce dernier acide. Une propriété singulière que possède ce chlorhydrate, et qui parle en faveur de cette supposition, c'est sa solubilité dans l'eau froide, propriété qui n'appartient à aucun sel de cette série: ainsi, quand on le lave sur le filtre, la dissolution limpide des eaux mères, et qui contient de l'acide chlorhydrique en

excès, ne tarde pas à se troubler en contact avec les eaux de lavage.

Je dois faire remarquer ici que la pureté des sels de la série $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O^4Az^4H^{12}$, surtout de ceux qui n'ont pas la propriété de cristalliser, est intimement liée avec la préparation du sel nitrique, qui sert comme point de départ. En effet, j'ai déjà eu l'occasion de faire voir plus haut que le nitrate platinique préparé sous l'influence d'un très-grand excès d'acide nitrique m'a offert une cristallisation plus belle et plus régulière ; comme, d'un autre côté, c'est un garant de pureté, il ne faut donc pas négliger cette circonstance dans la préparation des sels de cette série.

Action du brome sur les chlorures de M. Reiset et de M. Peyronne.

La préparation du chlorure de M. Reiset n'offre aucune difficulté ; il suffit d'introduire dans le ballon du sel vert, et de le soumettre, sous l'influence de la chaleur, à l'action continue de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous, et, après cette opération, d'évaporer la dissolution jusqu'à sec ; de reprendre ce résidu par l'eau pour avoir une dissolution qui, par la filtration et l'évaporation, laisse déposer par le refroidissement de beaux cristaux un peu jaunes.

Quant au chlorure blanc de M. Peyronne, je dois à l'obligeance de M. Pelouze d'avoir pu étudier l'action du brome sur un échantillon de ce sel préparé par l'auteur lui-même. Le sel chlorobromé s'obtient très-facilement en faisant arriver goutte à goutte du brome dans une dissolution moyennement concentrée et bouillante de chlorure de M. Reiset. Le précipité se forme presque sur-le-champ, et il est cristallin. On ajoute du brome en excès, on maintient à l'ébullition pendant quelque temps, pour chasser l'excès de brome, et on laisse le tout reposer pendant environ douze heures. Au bout de ce temps, il se forme des cristaux dont

une partie vient nager à la surface du liquide. On décante l'eau mère, on lave le sel avec de l'eau froide, dans laquelle il est presque insoluble. Ce sel a une couleur orangée, et donne, par le nitrate d'argent, un précipité de chlorure et de bromure d'argent. Soumis à l'analyse, il m'a présenté les résultats suivants :

		Trouvé.		
		I.	II.	Calculé.
Platine	1233	39,77	40,00	39,77
Chlore.........	443	14,00	14,26	14,19
Brome.........	1000	32,47	31,96	32,25
Azote..........	350	»	»	11,29
Hydrogène.....	75	2,40	2,42	2,41

Ce qui conduit à la formule

$$Pt \left\{ \begin{matrix} Br \\ Cl \end{matrix} \right\} Az^2H^6.$$

En traitant le chlorure blanc de M. Peyronne de la même manière, on obtient un sel chlorobromé qui m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

		Trouvé.		
		I.	II.	Calculé.
Platine........	1233	40,00	40,28	39,77
Chlore.........	443	14,28	14,20	14,19
Brome.........	1000	32,36	32,29	32,25
Azote..........	350	»	»	11,29
Hydrogène.....	75	2,40	2,43	2,41

Ce qui conduit à la formule

$$Pt \left\{ \begin{matrix} Br \\ Cl \end{matrix} \right\} Az^2 H^6.$$

Il ne se produit donc pas une substitution de l'hydrogène par le brome; car, dans ce cas, on devrait trouver le nombre 2,02 pour la quantité d'hydrogène.

Pour doser le chlore et le brome, j'ai décomposé le sel par le carbonate de soude, dissous la masse saline dans l'eau et de la liqueur contenant le chlorure et le bromure de sodium; j'ai précipité par le nitrate d'argent le chlore

et le brome. Ce mélange de bromure et de chlorure d'argent a été soumis à l'action du chlore sec, et par la quantité de chlorure d'argent obtenu j'ai calculé la quantité correspondante de chlore et de brome.

Ainsi, les deux chlorures, soumis à l'influence du même agent et dans les mêmes circonstances, donnent des produits tout à fait identiques; au moins c'est ce que l'analyse nous permet de conclure. S'il y a une différence entre ces deux sels, c'est dans la couleur, et cette différence se conçoit facilement. En effet, le sel chloré de M. Reiset est jaune, et c'est lui qui donne un sel chlorobromé orangé par l'action du brome; tandis que le chlorure de M. Peyronne, qui est blanc, doit nécessairement donner un sel rouge sous l'influence du même agent. Il est possible que l'on trouve de la différence dans la forme cristalline; mais les cristaux sont si petits, que j'ai pu me dispenser de les examiner.

Action du chlore sur le chlorure de M. Reiset.

Quand on traite le chlorure de M. Reiset par le chlore, on obtient, suivant les circonstances où l'on opère, deux produits chlorés bien distincts quant à leur composition. En effet, si l'on fait passer un courant de chlore sec dans une solution étendue et froide du chlorure de M. Reiset, on obtient un sel chloré jaunâtre qui, desséché préalablement à 120 degrés, donne de l'eau par la calcination dans un tube sec. L'analyse de ce sel fournit des résultats qui conduisent à la formule

$$PtCl^2, Az^2H^6, HO.$$

En effet, on a

			Trouvé.	
		Calculé.	I.	II.
Platine.......	1233,0	46,00	46,39	45,82
Chlore........	886,0	33,14	32,55	33,00
Azote........	350,0	13,87	14,07	13,96
Hydrogène....	87,5	3,26	3,5	3,34
Oxygène	100,0	3,73	3,49	3,88

En faisant passer du chlore dans une solution moyennement concentrée et bouillante du chlorure de M. Reiset, on obtient de même un sel jaune presque insoluble dans l'eau, qui est anhydre, et peut être représenté par la formule suivante :

$$PtCl^2, Az^2H^6.$$

En effet, on a

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Platine	1233	48,46	48,13	48,25
Chlore.........	886	34,82	33,48	34,00
Hydrogène.....	75	2,95	3,10	3,00
Azote..........	350	13,75	»	»

On voit que ce dernier sel présente la même composition que celle que M. Gros donne pour son sel de platine chlorhydrique.

En résumé, mes expériences m'ont conduit aux résultats suivants, dont quelques-uns sont nouveaux :

1°. Le sel vert de Magnus, bien que présentant des propriétés physiques très-différentes selon son mode de préparation, a toujours néanmoins la formule

$$PtCl, H^3Az$$

que lui a assignée l'auteur de sa découverte. Déjà M. Reiset avait fait connaître plusieurs isoméries de ce sel.

2°. La formation d'un dépôt gris présentant l'aspect de la mousse ou du noir de platine, dans la préparation du sel nitrique de M. Gros, est une circonstance exceptionnelle qu'il faut attribuer à un commencement de décomposition par la chaleur du sel vert de Magnus. De plus, ce dépôt ne paraît pas être, comme l'a indiqué M. Gros, du platine pur.

3°. L'action de l'acide nitrique sur le sel vert de Magnus présente deux cas parfaitement distincts. Lorsque l'acide n'est pas en excès, on obtient le sel nitrique de M. Gros, auquel mes expériences assignent la composition

depuis longtemps indiquée par ce chimiste, c'est-à-dire

$$PtCl\,O\,Az^2H^6,\ AzO^5.$$

Si l'acide nitrique est au contraire en excès, au lieu du sel de M. Gros, on obtient deux autres sels nitriques d'une composition toute différente et appartenant à deux nouvelles séries. L'un de ces deux nitrates, insoluble, a pour formule

$$Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O^2Az^4H^{12},\ 2\,AzO^6\ ;$$

l'autre, soluble, est représenté par la formule

$$Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.O^2Az^4H^{12},\ 2\,AzO^6.$$

Comme on voit, ces deux sels représentent le même groupement; et la différence consiste en ce que, dans le second, l'équivalent d'oxygène est remplacé par une proportion équivalente de chlore.

4°. L'action du brome sur le sel chloré de M. Reiset et sur celui de M. Peyronne ne donne pas lieu à une substitution; le brome s'ajoute à ces sels de la même manière et dans la même proportion pour l'un et pour l'autre. Ce résultat confirme ce qui a été dit sur l'identité de ces deux sels.

5°. L'action du chlore sur le sel chloré de M. Reiset donne naissance à deux composés chlorés, dont l'un représente le chlorhydrate de M. Gros; l'autre, le même sel, plus 1 équivalent d'eau.

J'ajouterai, en terminant, que ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. Pelouze. Je saisis avec bonheur l'occasion de lui offrir l'hommage de ma vive reconnaissance pour l'appui bienveillant qu'il n'a cessé de me prêter.

LETTRE DE M. LE PROFESSEUR CHRISTISON A M. DUMAS SUR L'EMPLOI DU CHLOROFORME.

J'ai peut-être un peu tardé à vous informer des progrès qu'a faits le chloroforme, comme agent médical, à Édimbourg; l'avantage qu'aura eu ce retard sera de pouvoir vous donner des faits plus certains et plus nombreux sur ce sujet, et de pouvoir vous donner l'assurance qu'il est actuellement complétement adopté comme le remède le plus important par tous les hommes de la profession qui ont été témoins de ses effets et qui les ont étudiés.

On a nommé une Commission de la Société médico-chirurgicale, dont je suis membre, pour étudier les qualités de cet agent. Nous avons fait un grand nombre d'expériences sur les animaux et d'essais sur les hommes en santé, et nous l'avons employé dans les opérations, les accouchements, ainsi que dans diverses maladies. Je vous donnerai dans ce premier Rapport un court résumé de ce dont j'ai été témoin, et de ce que j'ai moi-même observé dans ma pratique :

1°. Ainsi qu'on devait bien s'y attendre, il est prouvé que le chloroforme est un poison narcotique des plus puissants. Les expériences faites, jusqu'à ce jour, n'ont pas été assez nombreuses pour pouvoir donner des résultats précis sur ses effets comme narcotique, mais il paraîtrait qu'il produit simplement un état de sommeil passant rapidement à un pur coma sans convulsions; il a, sous ce rapport, beaucoup des effets de l'opium, mais beaucoup plus prompts. Des sangsues, des grenouilles, des pigeons, des oiseaux et des chiens ont été soumis à des expériences, et les mêmes phénomènes se sont reproduits sur tous ces sujets: l'abandon paralytique de tout le corps avant la mort était extrême. La mort paraît être causée par l'asphyxie, et non pas par la paralysie du cœur. Mais, sur ce sujet, les obser-

vations ne me paraissent pas tout à fait précises. Il est difficile de fixer la dose nécessaire pour amener la mort, lorsque les expériences sont faites comme les nôtres, en obligeant les animaux à respirer la vapeur dans un espace d'air renfermé. Mais il nous paraît évident que dix gouttes sont plus que suffisantes pour tuer un fort pigeon en peu de minutes. La rapidité et la facilité avec lesquelles la plupart des animaux sont rappelés à la vie après avoir été mis dans un état de mort apparente, est une chose très-remarquable; ils reviennent immédiatement après avoir été laissés à eux-mêmes à l'air libre.

Il résulte de ces faits, que le chloroforme doit être employé avec beaucoup de précautions, et seulement par des personnes habiles; mais qu'un homme de l'art ne devrait pas s'alarmer outre mesure d'un état d'extrême prostration accidentellement amené par une trop forte dose de chloroforme.

2°. J'ai observé maintenant ses effets sur les personnes en bonne santé, dans un grand nombre de cas et dans toutes les circonstances possibles.

Lorsqu'il est respiré en petite dose, vingt ou trente gouttes par exemple, il produit exactement les phénomènes de l'enivrement par le protoxyde d'azote. Plusieurs gouttes endorment d'un sommeil calme et doux, et d'abandon complet pendant une, deux ou trois minutes; et lorsqu'on s'éveille, on n'éprouve généralement aucune autre sensation que celle de la surprise. Quelques personnes gesticulent sans se lever, ou bien frappant leurs jambes, ou frappant du pied, rient ou murmurent des mots inintelligibles. Une personne remuait continuellement son bras droit et riait bien haut; une autre, d'abord dans un état de complète immobilité, tout à coup, comme si elle eût été sous une influence galvanique, sans remuer une seule jointure, se mit à proférer d'une manière incessante des syllabes sans aucune liaison. Quelques per-

sonnes vacillaient sur leurs pieds comme des gens ivres, paraissaient très-gaies, parlaient beaucoup d'une manière intelligible, et alternativement, rudement et doucement. Sur un des individus soumis à l'épreuve, elle a été décidément violente; vis-à-vis de plusieurs, il n'eût pas été prudent de les provoquer ou de s'opposer à leurs désirs. Sur la plupart de ceux qui se trouvaient sous une influence d'excitation, la puissance musculaire était très-grande, mais ne pouvait plus être dirigée. Les femmes, à une exception seule, sont toutes tombées immédiatement dans un sommeil court et calme. Chez la dame qui fit exception à cette généralité, l'état d'insensibilité fut accompagné d'attaques de nerfs et d'exclamations de délire.

Pris à cette dose stimulante, jamais il ne s'en est suivi aucun état de malaise, et les suites pour la santé n'en ont jamais été fâcheuses.

Lorsque la dose a été donnée de manière à amener l'état soporifique, ce qui est ordinairement 1 drachme en moyenne, l'effet a été en tout semblable à celui qui a eu lieu devant vous, et devant M. Edwards et M. Melsens, durant les opérations faites à l'hôpital. L'accablement est survenu généralement en une demi-minute, et le profond sommeil une demi-minute plus tard. Lorsque l'opération du chloroforme est continuée un peu davantage, le ronflement arrive, puis un bruit comme si le patient allait étouffer. En même temps, les traits sont légèrement altérés, la respiration accélérée, et le pouls plus fréquent et plus mou; mais, peu de temps après, le pouls redevient naturel quant à la fréquence, ou même très-lent. Aussitôt que le sommeil est établi, l'insensibilité est produite; elle est si complète, que même un courant galvanique ne produit aucun mouvement, à moins d'appliquer un des pôles à l'intérieur de la narine: alors, on fait un mouvemement de la tête pour s'en débarrasser, et encore cela n'arrive-t-il pas toujours. L'état de sommeil a duré de deux à cinq minutes, suivant que

l'aspiration a été continuée ou non, après que le malade fût tombé dans l'état de sommeil. Le ronflement cesse toujours promptement pour céder la place à un sommeil calme accompagné d'une respiration plus lente, et l'altération de la face disparaît. Dans ces circonstances, le sommeil cesse brusquement et sans nouveaux symptômes. Mais, quelquefois, le réveil est précédé de murmures inintelligibles et d'une sorte d'état de délire; d'autres fois, l'état d'abattement qui succède dure au moins une heure.

Chez quelques individus, l'état du sommeil est suivi du phénomène d'excitation produit par de petites doses.

Une personne chez laquelle les petites doses produisaient plus d'excitation que chez d'autres commença d'abord à roidir et à agiter ses jambes, et eût été promptement dans l'état d'excitation où elle était d'ordinaire, sous l'influence de petites doses, si l'on n'eût continué l'aspiration; elle devint bientôt calme et insensible, puis, immédiatement après, elle fut attaquée d'un violent opisthotonos, qui avait une effrayante ressemblance avec un accès d'épilepsie de forme tétanique. Cet état se dissipa en une minute; le sommeil continua encore durant trois minutes, et à son réveil elle parlait avec animation et était très-gaie, comme on peut l'être en état d'ivresse; quinze minutes après le commencement de l'expérience, elle se retrouva dans son état habituel. L'aspiration, administrée au plus haut degré à d'autres personnes, produisit tous les phénomènes de l'apoplexie apparente, principalement la respiration ronflante et pénible, et une grande contraction des traits. Dans ce cas également, quoique les symptômes parussent d'abord très-alarmants, le sommeil suivit bientôt, et au réveil, il n'existait plus aucune indisposition. Je n'ai pas ouï dire qu'aucun accident soit résulté des nombreuses expériences qui ont eu lieu. Lorsque les expériences ont été faites dans la soirée, ce qui est le plus ordinaire, les personnes qui y étaient soumises n'en ont dormi que mieux

la nuit suivante, et avaient repris le lendemain toute leur activité. C'est ce qui eut lieu, même pour la personne qui avait eu l'attaque d'opisthotonos, quoiqu'elle ait été soumise à l'expérience entière deux fois dans la même soirée pour notre instruction. Un jeune étudiant me dit seulement qu'il s'était senti, le lendemain, fatigué comme s'il eût fait la veille une longue course, et néanmoins il avait eu un excellent sommeil.

Il est donc constant que, ainsi que d'autres narcotiques, le chloroforme, pris à petite dose, est un stimulant, et devient un calmant lorsqu'il est pris en grande quantité. Nos expériences prouvent aussi qu'il peut être dangereux de produire ces effets narcotiques sur les personnes de dispositions apoplectiques. Quant au phénomène de l'excitation, il m'a paru plus facilement produit lorsque l'individu qui y est soumis est assis, que lorsqu'il est dans la position horizontale. Je suis certain également que, jusqu'à un certain point, la volonté peut s'opposer à l'excitation : l'individu soumis à l'expérience m'a assuré qu'il le sentait lui-même; et j'ai remarqué que ceux qui étaient le plus excités conservaient encore un certain sentiment de convenance, suivant les personnes devant lesquelles elles étaient.

On a eu égard à votre observation, quant à l'influence que pourrait avoir le galvanisme pour obtenir une interruption soudaine du sommeil. Les résultats ont été variés : le profond sommeil n'en a pas été troublé; mais, lorsque le moment du réveil approchait, le galvanisme a souvent dissipé tout à coup le sommeil; dans d'autres cas, le réveil a été incomplet et momentané, et alors il n'en restait aucun souvenir. Généralement, j'ai vu le sommeil interrompu aussi complétement, en ventilant seulement la face du dormeur.

Il est inutile d'insister sur les petits phénomènes qui se sont produits chez les personnes bien portantes; dans la plupart des cas, l'état d'insensibilité a été précédé immédiatement d'un bruit extraordinaire dans la tête, mais

qui n'avait rien de désagréable. Plusieurs personnes n'ont éprouvé aucune impression mentale entre le moment de l'engourdissement et celui du réveil; d'autres ont éprouvé des rêvasseries semblables à celles qui ont lieu sous l'influence de l'opium; d'autres ont des idées suivies comme dans les rêves, et généralement agréables. Une seule personne, une jeune dame, a éprouvé un sentiment pénible de strangulation.

Quant aux effets du chloroforme dans les opérations, je n'ai rien à ajouter aux phénomènes dont vous avez été témoin dans les trois opérations auxquelles vous avez assisté, si ce n'est qu'il a toujours été employé depuis avec le même succès. L'état d'insensibilité a été amené en une minute, et même souvent en une demi-minute; elle a été maintenue en entretenant l'aspiration aussi longtemps que l'on a pu le désirer sans inconvénient en aucun cas. Les chirurgiens et les dentistes l'emploient maintenant constamment pour les personnes nerveuses: il peut manquer son effet en amenant plutôt de l'agitation que du sommeil; mais il faut remarquer que ces troubles n'ont jamais lieu quand le patient s'attend à une opération sérieuse.

La plus intéressante application du chloroforme, selon moi, est son emploi dans les accouchements. Le premier auquel j'ai assisté était un accouchement double, résultat d'une première grossesse; les enfants se présentaient mal. La délivrance du premier enfant se fit naturellement, et celle du second à l'aide du forceps; la mère n'a été en travail que peu d'heures, et l'orifice utérin était peu dilaté. La respiration du chloroforme la plongea en moins d'une demi-minute dans un profond sommeil, pendant lequel les douleurs, comptées à la montre, furent les mêmes, quant à la durée et aux intervalles, qu'avant l'emploi du narcotique; le passage de l'enfant fut facilité sans que les contractions perdissent de leur force. Le travail avança donc avec rapidité, et une demi-heure après l'application

du chloroforme, les deux enfants furent amenés à bien. Avant l'extraction du second enfant, on avait administré le soporifique à un haut degré ; et alors seulement le relâchement utérin et la cessation des douleurs permirent l'application facile du forceps; l'emploi du chloroforme fut répété de temps en temps pendant une heure, de manière à maintenir un profond sommeil : on en employa 1 ½ once. Depuis le premier moment où le chloroforme fut employé, la femme ne donna aucun signe de souffrance, et parut jouir d'un sommeil calme, accompagné de quelques contractions à chaque douleur. Ce fut dans cet état d'insensibilité qu'elle fut complétement délivrée. Elle fut alors rhabillée et changée de lit; elle continua de dormir encore pendant une heure d'un profond sommeil; et, réveillée ensuite par degrés, elle n'avait aucun souvenir de ce qui lui était arrivé : de sorte que vous pouvez vous figurer sa surprise, lorsqu'on lui présenta d'abord un enfant, puis ensuite un autre. Il s'est passé maintenant dix jours depuis cet événement, et la mère et les enfants se portent parfaitement bien, et aucun symptôme fâcheux ne s'est manifesté.

Le second cas était un travail retardé par l'étroitesse du bassin. Le seconde partie du travail avait duré près de douze heures; la tête de l'enfant était fortement engagée dans le bassin; aucun progrès n'avait eu lieu depuis quelque temps, et la délivrance naturelle était évidemment impossible. La malade avait de fréquentes douleurs vives et était très-épuisée. Le chloroforme la plongea, dans l'espace d'une demi-minute, dans un état de profond sommeil; et comme il avait été administré au plus haut degré, l'état de relâchement de tout le corps était extrême : le long forceps fut alors appliqué avec une force telle, que je n'aurais jamais cru qu'une femme pût jamais le supporter. Un enfant, qui paraissait mort, fut alors extrait; sa tête était fort allongée. L'extrême souffrance d'une telle opération eût été mortelle, si la malade eût été éveillée; mais elle y resta totale-

ment indifférente, immobile et complétement endormie. Peu de minutes après la délivrance, je sentis à travers l'abdomen l'utérus se contracter vivement : aucun accident ne se présenta. La malade, toujours insensible, fut rhabillée et placée dans un autre lit, et ne se réveilla que trois quarts d'heure après son accouchement. Elle fut étonnée de trouver son ventre plat, et encore plus de voir placé près d'elle son enfant, que l'on avait rappelé à la vie par l'emploi de moyens énergiques. Nous sommes maintenant au troisième jour, et la mère et l'enfant sont très-bien.

Je ne crois pas, lorsqu'on a été témoin de ces faits, que l'on puisse douter que le docteur Simpson n'ait fait une des plus belles découvertes de la chirurgie d'accouchement. Toutes ses expériences confirment entièrement les heureuses idées qu'il avait conçues. Vous vous rappellerez que je vous ai dit qu'il avait employé l'éthérisation dans plus de cent accouchements ; maintenant il a déjà employé le chloroforme dans treize cas, tant dans les hôpitaux que dans sa pratique particulière, sans que le moindre accident en soit résulté pour la mère ou pour l'enfant.

Les phénomènes ont toujours été ceux que nous venons de décrire. Chez une des malades, l'état de sommeil se maintint pendant treize heures de travail, durant lequel on employa 8 onces de chloroforme ; le lendemain de la délivrance, la malade était dans l'état ordinaire à sa position : je la vis au bout de quelques jours, étant en parfaite santé, ainsi que son enfant.

Plusieurs des jeunes accoucheurs d'Édimbourg ont adopté la méthode du docteur Simpson, qui deviendra bientôt universelle.

Il y a peu de chose à dire, quant à présent, sur l'application des aspirations du chloroforme dans les maladies.

Il paraît pouvoir être utile dans les cas de spasmes et de douleurs ; mais jusqu'ici j'ai eu peu d'occasions de l'es-

sayer. Il a été employé, d'après mon conseil, par un de mes amis soumis à un tic douloureux du nerf infra-orbitaire. La souffrance se dissipa complétement durant le sommeil, mais elle reparut au réveil : cette personne ne continua pas l'action soporifique assez longtemps. On m'a parlé d'un autre cas de tic de la face, à Édimbourg, dans lequel, en continuant l'état de sommeil pendant une demi-heure, l'accès fut détruit. J'ai aussi employé le chloroforme avec beaucoup de succès pour arrêter une violente syncope qui accompagnait une attaque d'hépatite aiguë et de diaphragmite. La syncope était très-inquiétante, le cas très-mauvais dès le premier abord ; et la mort s'ensuivit, malgré le traitement le plus actif par les antiphlogistiques. L'effet du chloroforme cependant, en arrêtant la syncope et en soulageant les plus poignantes souffrances du patient, fut tout à fait certain, et l'état du pouls ne fut pas augmenté. J'ai fait des expériences sur la non-influence que ce remède a sur le pouls, en l'employant sur des personnes en santé, et j'ai obtenu un succès complet, il y a quelque temps, en employant l'éther dans des syncopes obstinées dans un cas de choléra.

Il y a quelques jours, j'ai assisté à quelques expériences sur des cas de folie furieuse à l'hôpital d'Édimbourg. Le docteur Simpson était aussi présent pour administrer le chloroforme : à chaque épreuve, le patient, malgré de violents efforts à l'approche du mouchoir, fut en une demi-minute plongé dans un profond sommeil qui dura environ une demi-heure, et la nuit qui suivit il dormit bien, ou du moins fut comparativement plus calme. Cette épreuve fut répétée le lendemain avec le même succès. Le médecin de l'hospice m'apprend cependant que, lorsque l'on continue tous les soins, l'effet calmant paraît ne pas se soutenir. J'aurais désiré pouvoir faire l'application des remèdes sur la manie aiguë ; mais ce cas ne s'est pas rencontré dans notre hospice, sur quatre cent cinquante malades, depuis près de

deux mois. Un de mes amis m'apprend qu'une folle furieuse, qu'on devait transporter dans un hospice, ne put être sortie hors de la voiture dans laquelle on l'avait amenée qu'après avoir été endormie au moyen du chloroforme. Dans un cas de violente manie chronique, accompagnée d'une maladie charbonneuse au poignet, il eût été impossible d'opérer les pustules, si l'on n'avait pas soumis la malade à l'action du chloroforme.

Cette esquisse, tracée à la hâte, renferme les quelques observations que j'ai pu recueillir ici depuis votre départ; permettez-moi d'ajouter qu'en entendant parler des essais souvent infructueux que l'on a faits dans diverses villes d'Écosse, à Dublin, à Londres et à Paris, je me suis demandé quelles pouvaient être les causes d'insuccès, lorsque ici presque aucun des essais n'a manqué, si ce n'est chez quelques femmes nerveuses. J'ai trouvé deux causes : l'emploi d'un chloroforme mal préparé, et la timidité de la part de l'opérateur. Il est important d'y remédier.

Entre les mains du docteur Simpson, du chirurgien de l'infirmerie et entre les miennes, le chloroforme n'a jamais manqué son effet, préparé par notre principal pharmacien, M. Duncan. Il distille le chlorure de chaux, l'alcool et l'eau, puis il purifie le fluide par l'acide sulfurique concentré, par le lait de chaux; et enfin, au moyen de la distillation, 10 livres (de 16 onces) de chlorure de chaux donnent environ 5 onces de chloroforme pur, à la densité de 1,4. Toutes les autres préparations que j'ai vues ici sont inférieures en arome, et j'ai entendu dire qu'elles ont manqué leur effet, en rendant le patient malade et en le faisant vomir le jour suivant.

Il n'est pas extraordinaire qu'une personne qui, pour la première fois, emploie le chloroforme sans l'avoir vu administrer par quelqu'un bien au fait, manque son coup par trop de timidité. Les premiers symptômes sont assez effrayants pour les personnes qui n'en ont pas encore été

témoins, car ils ont souvent l'apparence d'une attaque d'épilepsie ou d'un empoisonnement par les poisons narcotiques : il n'y a pourtant aucun danger. Depuis que vous êtes venu à Édimbourg, M. Duncan a préparé et vendu 30 onces de fluide par jour, ce qui fait environ 14000 doses. En supposant pourtant qu'on n'ait fait que 3000 expériences, ce serait déjà quelque chose, et je puis vous assurer que pas un seul accident des plus insignifiants n'est venu à ma connaissance.

Je vous dirai, en passant, que les praticiens de Londres persistent à employer l'appareil de l'éthérisation pour administrer le chloroforme; vous, qui avez été témoin qu'on n'a besoin que d'un simple mouchoir de batiste pour l'administrer, vous empêcherez, j'en suis sûr, vos compatriotes de tomber dans cette erreur.

Je vois aussi dans les journaux de Londres que la découverte du docteur Simpson y est très-rabaissée; mais n'est-il pas vrai qu'elle constitue le perfectionnement pratique de l'éthérisation ; que sans elle le procédé serait resté pénible, incertain, fatigant dans plusieurs cas, et ne serait nonseulement pas devenu général, mais serait tombé bientôt, par suite de la négligence? Je n'ai jamais été admirateur passionné de l'éthérisation; ses inconvénients me semblent trop nombreux et trop sérieux. Sous la forme d'aspiration du chloroforme, la découverte marquera ce siècle.

MÉMOIRE SUR LA COULEUR DES MÉTAUX;

PAR M. J. JAMIN.

Lorsque Newton eut reconnu aux lames minces la propriété de décomposer la lumière blanche, il assimila au phénomène des anneaux celui de la coloration des corps, et imagina de l'expliquer en supposant que les substances colorées réfléchissent la lumière, non-seulement à leur sur-

face, mais aussi à une certaine profondeur. Cette théorie, aussi ingénieuse qu'elle était vague, et qui avait besoin d'être précisée ou combattue, n'a reçu jusqu'à présent aucun développement, et l'importante question de la coloration des corps par réflexion n'a fait aucun progrès ; toutefois, si les travaux des physiciens n'ont pas eu pour but direct de la résoudre, ils ont pour conséquence de l'avoir beaucoup simplifiée.

Fresnel, se bornant au cas des substances transparentes, traita le problème de la réflexion à leur surface, et fit connaître des formules qui expriment la quantité de lumière réfléchie en fonction d'une seule donnée, l'indice de réfraction de la substance. On aurait pu alors se proposer de calculer, au moyen de ces formules, les intensités réfléchies des diverses lumières simples du spectre, en donnant successivement à l'indice de réfraction les diverses valeurs qui correspondent à ces lumières, et déterminer, par le cercle chromatique de Newton, la teinte du faisceau réfléchi; mais comme les indices éprouvent des variations très-faibles depuis le rouge jusqu'au violet, on aurait trouvé que les proportions des rayons simples dans la lumière réfléchie sont sensiblement les mêmes que dans la lumière blanche. Ce résultat, que l'expérience vérifie, eût été dans le cas des corps transparents d'un intérêt médiocre; mais, en suivant la même marche pour les métaux, on arrive à expliquer d'une manière complète leur coloration, quand ils ont réfléchi un nombre quelconque de fois la lumière blanche : c'est ce que je me propose de montrer dans ce Mémoire.

Les intensités de la lumière réfléchie par les métaux se calculent au moyen de formules théoriques qui ont été trouvées parfaitement conformes à l'expérience, et dans lesquelles entrent comme constantes deux quantités qui se lient à des phénomènes nombreux de polarisation métallique, au moyen desquels on peut les déterminer. Ces

constantes sont : 1° l'incidence de la polarisation rétablie après 2 réflexions sur des miroirs parallèles; 2° l'azimut de polarisation du rayon réfléchi sous cette incidence, quand l'azimut primitif est égal à 45 degrés.

Nous sommes donc obligés de déterminer ces deux constantes, en faisant successivement réfléchir sur les métaux les rayons principaux du spectre : cette détermination exige quelques détails dans lesquels nous allons entrer.

Quand deux vibrations concordantes, dirigées dans les azimuts principaux, rencontrent un miroir métallique sous diverses inclinaisons, elles acquièrent des différences de phase diminuant depuis l'incidence rasante jusqu'à la réflexion normale, et prenant, sous l'incidence principale que nous voulons déterminer, la valeur d'un quart d'ondulation. Il est donc évident que cette différence de phase deviendra $\frac{2}{4}$, $\frac{4}{4}$, $\frac{6}{4}$, etc., d'ondulation après 2, 4, 6,... réflexions; et par conséquent, un rayon polarisé primitivement dans un azimut quelconque reproduira, après un nombre pair de réflexions, un rayon polarisé rectilignement sous l'incidence principale qui pourra être déterminée d'après cette propriété.

Appelons a l'azimut de polarisation du rayon incident, que nous décomposerons, dans les azimuts de 90 et 0 degrés, en deux faisceaux polarisés, dont les amplitudes seront $\sin a$ et $\cos a$; lorsque ces deux faisceaux se réfléchiront sur un métal sous l'incidence principale, le rapport de leurs amplitudes, se multipliant à chaque réflexion par un facteur constant k, deviendra, après 2, 4, 6,... réflexions,

$$k^2 \operatorname{tang} a, \quad k^4 \operatorname{tang} a, \quad k^6 \operatorname{tang} a, \ldots;$$

et comme les phases de ces faisceaux sont égales à une différence près d'un nombre exact de demi-ondulations ils se réuniront en un rayon rectilignement polarisé, dans des azimuts x', x'', x''', représentés en valeurs absolues par les

formules

$$\tang x' = k^2 \tang a, \quad \tang x'' = k^4 \tang a, \ldots$$

On connaît a; on mesurera x', x'', x''', et l'on tirera de ces formules les valeurs de k^2, k^4, k^6, qui serviront à trouver k.

En résumé, la méthode d'expérimentation se réduira :

1°. A polariser le rayon simple sur lequel on veut opérer, dans un azimut quelconque a;

2°. A chercher l'incidence commune sous laquelle la polarisation sera rétablie après 2, 4, 6,... réflexions, et l'on obtiendra la première constante ;

3°. A mesurer les azimuts x', x'', x''', qui permettront de calculer la deuxième constante k, que nous représenterons dorénavant par tang A.

Il nous reste à faire connaître le détail des expériences et les précautions à prendre.

J'ai déjà décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XIX, page 301, l'appareil qui m'a servi à des déterminations analogues ; il se compose :

1°. D'un cercle divisé horizontal, porté sur un pied ;

2°. D'un premier tube fixé au cercle et dirigé vers son centre : il porte un prisme de Nichol, qui polarise la lumière ;

3°. D'un second tube tournant autour du centre, et muni d'un cercle divisé vertical, qui sert à mesurer, au moyen d'un prisme biréfringent, l'azimut du rayon réfléchi ;

4°. D'une table métallique placée au centre de l'appareil ; elle porte une alidade qui mesure ses déplacements sur le cercle divisé ;

5°. Sur cette table sont établies deux lames métalliques verticales sur lesquelles on place les miroirs ; elles peuvent se rapprocher ou s'éloigner à volonté, pour déterminer entre les miroirs des réflexions plus ou moins nombreuses.

Les directions des sections principales étant bien déterminées, j'ai polarisé la lumière dans un azimut $(+a)$, et déterminé les incidences et les azimuts de polarisation rétablie pour 2, 4 et 6 réflexions, en inclinant les miroirs sur le rayon, d'abord vers la droite, ensuite vers la gauche; ce qui change le signe des erreurs amenées dans les déterminations par un défaut de verticalité des lames, ou une mauvaise détermination du zéro des incidences. J'ai obtenu ainsi six observations des constantes. En second lieu, comme il pouvait se faire que le zéro des azimuts eût été imparfaitement fixé, j'ai répété les mêmes observations en polarisant la lumière dans l'azimut $(-a)$. Les moyennes de ces deux séries d'expériences sont donc sensiblement corrigées des erreurs de détermination des repères.

Le rapport k étant beaucoup plus petit que l'unité pour la plupart des métaux, les azimuts x', x'', x''' décroissent rapidement quand les réflexions se multiplient, et l'erreur commise en les mesurant peut devenir comparable à leur valeur; il faut donc combattre ces décroissements, en donnant à a une valeur voisine de 90 degrés.

L'appareil devant être successivement éclairé par les rayons principaux de la lumière, je préparais un spectre très-pur : on y voyait à l'œil nu un nombre considérable de raies qui servaient de repères; on recevait successivement sur le prisme de Nichol les divers rayons simples; ils se réfléchissaient sur les miroirs, et traversaient le prisme biréfringent. Les réflexions multiples les affaiblissaient assez pour que l'œil en pût supporter l'éclat, et leur grande intensité, réduisant beaucoup l'amplitude des angles où la polarisation paraît complète, assurait la précision des mesures.

Je réunis dans les tableaux suivants les observations que j'ai faites sur plusieurs métaux ou alliages; elles nous permettront de tirer des lois générales, et de faire quelques rapprochements.

Tableau des incidences et des azimuts de polarisation rétablie.

	ARGENT.		BRONZE DES CLOCHES.		ACIER.		ZINC.		MÉTAL DES MIROIRS.	
	Incidence.	Azimut.	Incidence.	Azimut.	Incidence.	Azimut.	Incidence.	Azimut.	Incidence.	Azimut.
Rouge extrême...	75°.45′	41°.37′	75°.16′	29°.25′	77°.52′	16°.20′	75°.45′	15°50′	76°.45′	29°.15′
Rouge moyen....	75. 0	40.59	74 15	28.46	77. 4	16.29	75.11	17 9	76.14	28.37
Orangé.	72.48	40.23	74. 5	28.38	76.37	16.33	74.54	18.16	74.36	27.15
Raie D........ .	72.30	40. 9	73.28	28 24	76.40	16.48	74.27	18.45	74 7	27.21
Jaune.....	72.15	40 17	73.22	28 5	76 26	16.50	73.43	20 0	73.36	27.10
Raie E........ .	71.30	40 19	72.20	25.31	75.47	17.30	73 28	21.13	73.35	25 52
Raie Eb.	"	"	71 33	25. 7	75.41	17.31	73.14	21.46	73.27	26. 0
Raie F.........	69.34	39.46	71.21	23.55	75. 8	18.29	72.32	22.44	73. 4	26.15
Bleu....... ...	68.11	39 55	70.47	23.26	75.23	19 10	71.45	23.36	72. 1	27.15
Indigo..........	67.30	39.55	70. 1	23.21	74.51	19.38	71.24	24.49	71.22	27.56
Raie H.........	66.12	39 50	70. 2	23.21	74.32	20 7	71.18	25 18	71.56	28 0
Violet..........	"	"	70.11	22.31	74 3	20.26	70 49	25.50	71.22	27.56
Limite du violet..	65. 0	39.47	69.31	22.13	73.19	21.12	70. 4	26 26	70.42	28.30

Tableau des incidences et des azimuts de polarisation rétablie.

	CUIVRE.		LAITON.	
	Incidence.	Azimut.	Incidence.	Azimut.
	° ′	°	° ′	° ′
Rouge	71.21	28.22	71.31	29.40
Orangé	70. 0	26 0	70.27	29. 3
Jaune	69. 3	21.57	69 38	28.25
Vert	68.44	18. 7	68.19	27. 0
Bleu	67.44	16.57	66.11	23.23
Indigo	67.30	16.30	65.35	19 57
Violet	66.56	15.57	64.16	17.38

Les incidences de la polarisation rétablie varient pour tous les métaux, avec la réfrangibilité du rayon incident; de plus, elles diminuent du rouge au violet. Dans les substances transparentes, les indices de réfraction, et, par suite, les angles de polarisation augmentent du rouge au violet; dans les métaux, l'angle de la polarisation rétablie est celui où l'on trouve le plus de lumière polarisée dans le plan d'incidence, et quelques-uns d'entre eux se rapprochent tellement des substances transparentes, que la polarisation y est sensiblement complète. Il est donc remarquable que, malgré cette analogie, on voie augmenter l'angle de la polarisation depuis le rouge jusqu'au violet, chez les corps transparents, et diminuer l'incidence de polarisation rétablie chez les métaux. Cette discordance se manifestera-t-elle toujours? C'est ce qu'on ne pourrait affirmer aujourd'hui, et c'est un point qui me paraît appeler l'attention des physiciens.

On peut établir, parmi les métaux, trois classes distinctes, qui ne seront probablement pas les seules quand un plus grand nombre de corps aura été observé.

L'argent, le cuivre, le laiton et le bronze des cloches se caractérisent par la loi suivante :

Quand on passe du rouge au violet, les azimuts diminuent entre des limites inégales; elles diffèrent de 0°,50 pour l'argent, tandis que cette dispersion comprend un angle de 7° 12' pour le métal des cloches.

Une deuxième classe de métaux, qui comprend le zinc et l'acier, nous offre une loi tout à fait inverse. Les azimuts de polarisation rétablie augmentent du rouge au violet, entre des limites très-variables, comme dans le cas précédent. Enfin, un métal, le seul que j'aie observé jusqu'ici, participe à la fois des deux catégories précédentes: c'est l'alliage des miroirs. Les azimuts diminuent depuis le rouge jusqu'au vert, et augmentent depuis le vert jusqu'au violet.

La loi qui lie cette deuxième constante à la longueur d'ondulation de la lumière paraît donc très-compliquée, et tout porte à croire que chaque substance conserve sa particularité d'action, tant pour le sens que pour l'étendue des changements qu'éprouve la constante.

J'entreprends maintenant de faire servir les déterminations précédentes au calcul de la teinte de chaque métal. Je vais rapidement faire connaître les moyens d'y parvenir.

On se rappelle que plusieurs géomètres ont exprimé par des formules théoriques les lois de la polarisation métallique. J'ai vérifié, par des expériences nombreuses et directes, celles de M. Cauchy; il est donc permis de les employer à calculer les intensités de la lumière que réfléchissent les métaux, et ce calcul est possible quand on connaît les constantes que nous venons de déterminer. Or il est bien évident que les constantes variant avec la réfrangibilité du rayon, chaque couleur simple du spectre ne sera pas réfléchie proportionnellement, et que si l'on fait tomber sur un métal un faisceau de lumière blanche, il sera généralement coloré après la réflexion. Nous pourrons calculer les intensités de chaque rayon réfléchi, et la règle chromatique de Newton nous fera connaître la teinte du

métal : il nous restera à comparer le calcul à l'observation.

Les formules de M. Cauchy, très-compliquées dans le cas général, conduisent cependant à une discussion dont j'énumérerai les principaux résultats; ils sont faciles à vérifier.

1°. Sous l'incidence rasante, tous les métaux bien polis sont absolument blancs.

2°. Si on les éclaire par une lumière polarisée dans le plan d'incidence, ils ont une teinte propre très-pâle, et confondue dans une proportion dominante de blanc.

3°. Éclairés par une lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, ils offrent une teinte plus vive et moins mêlée de blanc.

4°. Au cas où l'incidence est normale, la teinte propre du métal, sans être changée dans sa nature, ne varie pas avec l'azimut du rayon incident. Ce dernier cas, le plus simple de tous, est celui que je vais traiter en détail.

Les formules des intensités se réduisent à une grande simplicité. En supposant égale à l'unité l'intensité du rayon incident, elles deviennent

$$I = \operatorname{tang}(\varphi - 45),$$

$$\operatorname{cotang} \varphi = \cos 2A \sin 2\left(\operatorname{arc\,tang} \frac{1}{\sin i_1 \operatorname{tang} i_1}\right).$$

i_1 exprime l'incidence de polarisation rétablie; pour obtenir A, il faut prendre la valeur de k, et poser $k = \operatorname{tang} A$.

Nous avons calculé d'après nos expériences, et consigné dans les tableaux suivants, les intensités réfléchies des principaux rayons du spectre après 1 ou 10 réflexions :

Tableau des intensités de la lumière réfléchie sous l'incidence normale par différents métaux.

	ARGENT.		MÉTAL DES CLOCHES.		LAITON.		CUIVRE.		MÉTAL DES MIROIRS.		ACIER.		ZINC.	
	Une réflexion.	Dix réflexions	Une réflexion.	Dix réflexions	Une réflexion.	Dix réflexions	Une réflexion.	Dix réflexions	Une réflexion.	Dix réflexions	Une réflexion.	Dix réflexions	Une réflexion.	Dix réflexions
Rouge...	0,929	0,478	0,747	0,054	0,720	0,037	0,681	0,022	0,692	0,035	0,609	0,007	[illegible]	0,004
Orangé.	0,909	0,388	0,724	0,039	0,682	0,022	0,623	0,009	0,654	0,014	0,600	0,006	0,594	0,005
Jaune...	0,905	0,359	0,705	0,030	0,662	0,016	0,540	0,002	0,632	0,010	0,599	0,006	0,602	0,006
Vert....	0,902	0,357	0,630	0,010	0,619	0,008	0,470	0,000	0,625	0,009	0,593	0,005	0,616	0,008
Bleu....	0,878	0,273	0,591	0,005	0,528	0,001	0,434	0,000	0,606	0,006	0,608	0,007	0,628	0,009
Indigo..	0,875	0,264	0,578	0,004	0,456	0,000	0,423	0,000	0 599	0,005	0,604	0,006	0,635	0,010
Violet...	0,867	0,242	0,566	0,003	0,498	0,000	0,405	0,000	0,599	0,006	0,599	0,006	0,636	0,011

En discutant les formules précédentes, on voit que si l'on fait augmenter ou diminuer, séparément ou à la fois, les valeurs des deux constantes, les intensités réfléchies augmentent ou diminuent; et comme il résulte de nos expériences que l'incidence principale reçoit des valeurs peu différentes d'un métal à un autre, tandis que l'azimut de polarisation rétablie éprouve des variations étendues comprises entre 45 degrés et 0 degré, il est permis de dire, d'une manière générale, que les métaux réfléchiront d'autant plus de lumière que cet azimut sera plus grand.

Si l'on formait des miroirs avec les métaux qui ont été soumis à nos expériences, ils réfléchiraient, d'après les tableaux précédents, des proportions très-variables de lumière, et le métal des miroirs qui, par sa dureté, se prête si bien à la construction des télescopes, est loin de satisfaire aux conditions d'éclat que l'on doit surtout rechercher. Cette remarque montrera que ces instruments recevraient un perfectionnement bien désirable, si l'on pouvait remplacer l'alliage des miroirs par l'argent, qui réfléchit un tiers de lumière de plus. Peut-être serait-il utile de conseiller quelques essais dans le but d'argenter les miroirs par la pile, ils gagneraient de l'éclat, sans être plus altérables; la minceur et l'égalité de l'argenture n'altéreraient point leur courbure, et l'un des plus graves défauts du télescope serait notablement diminué.

Les métaux appartenant à la première des catégories que nous avons établies d'après les propriétés optiques, nous offriront des intensités décroissantes depuis le rouge jusqu'au violet, puisque les deux constantes décroissent à la fois entre ces limites; et l'on peut affirmer, d'après cette loi de variation, que ces métaux auront une teinte voisine du rouge. Nous la trouvons, en effet, d'un jaune plus ou moins orangé.

Les intensités, après plusieurs réflexions, se déduisant des intensités après une incidence élevées à une puissance

marquée par le nombre des réflexions, leurs décroissements du rouge au violet seront d'autant plus rapides, que les réflexions seront plus nombreuses; et les métaux de la première catégorie tendront à prendre une couleur rouge qu'ils devront tous atteindre après un nombre suffisant de réflexions.

Dans la deuxième classe des métaux, les azimuts de polarisation rétablie augmentent avec la réfrangibilité des rayons; et comme les intensités réfléchies varient dans le même sens que les deux constantes, la diminution des incidences fera diminuer du rouge au violet les intensités réfléchies; tandis que, par l'accroissement des azimuts, elles tendront à augmenter. Il pourra donc arriver que certains métaux de cette classe réfléchissent plus de rouge que de violet, et soient orangés comme ceux de la première classe; tandis que, par une raison contraire, la couleur de quelques autres s'approchera du violet. On comprend aussi qu'il existera des substances chez lesquelles les variations inverses des constantes, détruisant leurs effets mutuels, la lumière réfléchie sera blanche. Ainsi, les métaux de cette classe n'auront pas, comme ceux de la première, une teinte limitée aux parties les moins réfrangibles du spectre; ils pourront offrir toutes les couleurs. Cependant il est évident que les variations inverses des constantes réduiront à de très-petites valeurs les variations des intensités, et que la teinte sera toujours peu appréciable. Le caractère des métaux de cette classe sera donc l'absence de toute coloration.

Toutes ces remarques se confirment par l'examen des nombres renfermés dans les tableaux qui précèdent.

Il ne nous reste plus qu'à calculer par la règle chromatique de Newton la teinte de chaque métal. Les Traités de physique, et particulièrement celui de M. Biot, tome III, page 445, contenant sur la manière de faire ces calculs des détails fort complets, je me dispenserai de les reproduire, et ne ferai connaître que les résultats.

U désignera, suivant la notation ordinaire, l'angle que fait avec le commencement du rouge la couleur calculée de chaque métal. Δ et (1 — Δ) exprimeront les proportions de cette teinte et de la lumière blanche mêlées dans le rayon réfléchi.

Mais avant d'entrer dans la discussion des résultats, il est utile de rappeler les expériences fort curieuses de B. Prévost. Ce physicien, ayant fait réfléchir plusieurs fois sur des miroirs métalliques une lumière blanche non polarisée, constata que la couleur des métaux se transformait par la multiplicité des réflexions et devenait beaucoup plus vive; que l'argent prenait, après 10 réflexions, une teinte analogue à celle du bronze; que l'or et le cuivre devenaient d'un beau pourpre, et que, généralement, tous les métaux éprouvaient des variations analogues. Il était particulièrement intéressant de calculer ces teintes: c'est ce que nous avons fait pour tous nos métaux après 10 réflexions.

Métaux de la première série.

NOMS DES MÉTAUX.	UNE RÉFLEXION.			DIX RÉFLEXIONS.		
	U.	Δ'.	1—Δ.	U.	Δ'.	1—Δ.
Cuivre	69°.56' Orangé très-rouge.	0,113	0,887	43°.29' Rouge.	0,812	0,188
Métal des cloches.	83.10 Orangé jaune.	0,065	0,935	40.40 Rouge.	0,767	0,233
Laiton	103.13 Jaune.	0,112	0,888	62.50 Or très-rouge.	0,349	0,650
Argent	89. 0 Orangé très-jaune.	0,013	0,987	84.32 Orangé jaune.	0,124	0,876

Après la première réflexion sur le cuivre U = 69°,56', et l'arc qui représente le rouge ayant une étendue de 60 degrés, le centre de gravité du mélange tombe dans l'orangé, mais très-près du rouge. Le métal devra donc offrir cette teinte, et l'expérience ne dément pas ce résultat.

La lumière réfléchie contient 887 rayons blancs et 113 rayons orangés; la teinte sera donc lavée et affaiblie: ce qui est parfaitement vrai quand le métal est bien poli.

De tous les métaux, le cuivre est celui qui éprouve les plus remarquables changements de couleur quand les réflexions se multiplient: pâle et peu sensible après 1 réflexion, il prend un éclat remarquable et une couleur pourpre très-pure après 10 réflexions. La lumière réfléchie offre, en outre, cette propriété remarquable, d'être sensiblement homogène et presque indécomposable par le prisme. Un résultat expérimental si tranché mérite de fixer particulièrement notre attention, en ce qu'il nous offre une occasion décisive et unique de justifier par la concordance des résultats l'exactitude de la théorie.

Or nous trouvons dans les tableaux une valeur de U égale à 43° 29′ qui place la teinte dans le rouge presque moyen. D'un autre côté, Δ et $1 - \Delta$ prenant les valeurs 0,812, 0,187, il nous est possible d'affirmer que la teinte sera presque entièrement dépouillée de blanc et sensiblement homogène.

Le laiton et le métal des cloches, bien polis, offrent à l'œil, le premier, une teinte jaune très-apparente, le second une couleur orangée beaucoup plus lavée. Leurs teintes varient quand on multiplie les réflexions: le laiton devient orangé, le bronze des cloches est d'un beau rouge qui paraît peu mêlé de blanc. Un coup d'œil jeté sur le tableau qui précède montre que ces résultats sont fidèlement représentés par le calcul. La limite du jaune et de l'orangé étant fixée à 94° 55′, nous trouvons 103 degrés pour la teinte du laiton qui sera jaune, et la couleur du métal des cloches représentée par le nombre 83° 10′ est d'un orangé bien net. Ce dernier, réfléchissant 0,935 de blanc, est plus pâle que le laiton, qui en donne 0,887.

Après 10 réflexions, les tableanx assignent au bronze une teinte rouge dans laquelle se trouve très-peu de blanc

(0,232), et le laiton, restant orangé, conserve encore 0,650 de blanc.

Un échantillon d'argent vierge, bien poli et d'une blancheur parfaite, donne, après 1 réflexion, $U = 89°$: c'est une teinte orangée, mais affaiblie et rendue insensible par l'énorme proportion de blanc, 0,987. Dix réflexions donnent à ce métal une couleur toujours orangée, mais rapprochée du rouge (84°32′), et une proportion de lumière blanche assez faible (0,876), pour laisser apparaître la teinte propre. Il est remarquable que les couleurs du bronze des cloches, après 1 réflexion, et de l'argent après 10, sont représentées par des valeurs de U sensiblement identiques, (83°10′) et (84°32′). Je fais cette remarque, en rappelant que, pour caractériser cette teinte de l'argent, B. Prévost la compare à celle du bronze.

Métaux de la seconde série.

NOMS des métaux.	UNE RÉFLEXION.			DIX RÉFLEXIONS.		
	U.	Δ.	1—Δ.	U.	Δ.	1—Δ.
Zinc.......	180°67′ Bleu.	0,021	0,978	264°58′ Bleu indigo.	0,188	0,812
Acier......	74.33 Orangé rouge.	0,017	0,982	— 22.50 Violet.	0,089	0,971

Nous reproduisons ici d'une manière générale une remarque qui a été faite à l'occasion de l'argent : il y a un grand nombre de métaux qui, sans être d'une blancheur parfaite, n'ont cependant pas une coloration assez caractérisée pour qu'on la puisse classer dans l'échelle des couleurs. Les formules indiqueront ce cas en accusant une teinte déterminée, mais confondue dans une proportion tellement prépondérante de blanc, qu'elle deviendra insensible. Il est clair que la teinte varierait beaucoup pour un petit changement de la valeur des constantes,

et pourrait être faussée par les erreurs d'observation. Nous ne devons donc attacher d'importance à la désignation de la teinte qu'autant qu'elle entrera dans le mélange réfléchi en proportion notable. Cette remarque est surtout applicable aux métaux précédents. Ainsi, le zinc sera blanc après 1 réflexion, et ne paraîtra sensiblement coloré qu'après 10 réflexions. Ce résultat est vérifié facilement.

Pendant que tous les métaux se colorent par des réflexions multiples, l'acier conserve toujours l'aspect de la lumière blanche. Cet exemple, unique parmi nos métaux, est fidèlement représenté par nos calculs : après 1 ou 10 réflexions, la proportion de blanc reste à peu près la même, et tellement prépondérante, que la teinte accusée par nos tableaux ne peut être sensible.

Il nous reste à parler du métal des miroirs. Il a donné les nombres suivants :

	U.	Δ.	1 — Δ.
Après 1 réflexion.....	67° 25′ Orangé tr.-rouge.	0,028	0,972
Après 10 réflexions...	53° 59′ Rouge orangé.	0,292	0,707

Ces résultats s'interprètent comme les précédents. Après 1 réflexion, le métal est blanc; après 10 réflexions, il prend une teinte rouge très-apparente : l'expérience vérifie ces résultats.

Conclusions.

Je me suis proposé, dans ce Mémoire, de chercher sur quelques exemples les lois de variation des constantes qui caractérisent les métaux, et d'expliquer la coloration de ces corps. J'ai montré :

1°. Que, pour tous les métaux observés, les incidences de polarisation rétablie diminuent du rouge au violet;

2°. Qu'une classe de métaux offrait des azimuts de polarisation rétablie diminuant du rouge au violet;

3°. Que dans une deuxième classe de métaux, ces mêmes azimuts diminuaient au lieu d'augmenter.

4°. Dans le métal des miroirs, les azimuts décroissent du rouge jusqu'au vert, et augmentent du vert au violet.

5°. J'ai fait voir que tous les métaux de la première classe étaient nécessairement colorés des teintes les moins réfrangibles, et qu'ils devenaient toujours rouges après des réflexions suffisamment multipliées;

6°. Que ceux de la deuxième classe, pouvant offrir toutes les teintes du spectre, étaient le plus souvent blancs.

7°. J'ai calculé la teinte de plusieurs métaux, et montré qu'elle est toujours identique à celle que l'on observe.

Sur la présence de l'arsenic et du cuivre dans une source ferrugineuse du parc de Versailles, et sur le rôle chimique des matières organiques contenues dans les eaux ferrugineuses des terrains de sédiment;

PAR M. AD. CHATIN.

(Extrait.)

La découverte faite par M. Walchner, et confirmée par M. Figuier, pour l'eau de Wiesbaden; du cuivre et de l'arsenic dans les eaux ferrugineuses de l'Allemagne, préoccupe les esprits, qui en ont saisi les conséquences pour la thérapeutique et la toxicologie. Mais il importait moins de confirmer des résultats que garantit assez le nom de M. Walchner, que de rechercher s'ils étaient particuliers aux sources d'outre-Rhin, ou si, ce qui était plus probable, ils se reproduisaient en d'autres contrées.

Les eaux de Passy, qui sourdent aux portes de la capitale, se sont tout d'abord présentées à mes recherches. Deux kilogrammes des dépôts tartroïdes que forme la source *nouvelle* n° 3 n'ont fourni aucun indice d'arsenic; et telle était la faiblesse des réactions caractéristiques du cuivre,

que ce n'est pas sans quelque hésitation que je me prononce affirmativement sur la présence de ce métal.

Le fer des eaux de Passy (sources nouvelles) est combiné à l'acide sulfurique, et provient de l'oxydation des pyrites; celui que renferment les eaux analysées par M. Walchner s'y trouve, au contraire, à l'état de carbonate, et provient de l'action de l'acide carbonique de l'eau sur l'oxyde de fer qui fait partie du sol. Des recherches ultérieures apprendront si la nature arsénifère des eaux minérales n'est pas liée à ces états du principe ferreux. En attendant, voici un fait qui vient à l'appui de cette conjecture, en même temps qu'il permet d'étendre à l'une des sources ferrugineuses de France, située dans le parc même de Versailles, les résultats obtenus par le savant allemand.

Une quantité considérable de boues ferrugineuses que j'aperçus un jour de l'été dernier dans les fossés du petit Trianon fixèrent mon attention sur une source qui sort du mur de clôture, et qui, abandonnée et ignorée aujourd'hui, était entourée autrefois d'une certaine célébrité, ainsi que l'attestent les traditions conservées par les inspecteurs des eaux, le bassin de pierre placé dans l'épaisseur du mur, et la porte solide qui en défendait l'accès. L'abondance des boues (j'en trouvai près de 1 hectolitre dans le bassin récipient) rendant possibles des opérations sur de grandes masses, je n'ai pas manqué une occasion aussi favorable d'y rechercher l'arsenic et le cuivre, dont j'ai constaté la présence à plusieurs reprises. Voici le procédé très-simple qui m'a le mieux réussi :

Après avoir dissous les boues ferrugineuses, riches en sulfate et en carbonate de chaux, dans l'acide sulfurique en léger excès, je précipite le sulfate calcique par l'alcool; j'évapore pour retirer ce véhicule, et je plonge dans la dissolution une lame de fer sur laquelle le cuivre se dépose. Additionnée d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique, et, plus tard, de quelques gouttes d'acide azotique, la solu-

tion est évaporée à siccité pour détruire les matières organiques. Il suffit alors de reprendre par l'eau, et d'introduire dans l'appareil de Marsh; l'arsenic, qui existe en quantité très-facilement appréciable (environ 20 milligrammes pour 1 kilogramme de boue contenant 150 grammes d'oxyde ferrique, et représentant $2^{lit},500$ d'eau), est recueilli sous forme de taches ou d'anneaux, et soumis aux réactions qui achèvent de le caractériser.

Il est quelques précautions à prendre pour réussir dans ces recherches. Le cuivre, qui existe en quantité trop minime pour être appréciable par les autres réactifs, ne serait même pas décelé par la lame de fer si la liqueur était trop acide, parce qu'il se trouve alors enveloppé par une grande quantité d'oxyde noir; il échapperait encore si l'on n'avait l'attention d'agiter dans l'eau, pour la brunir ensuite avec un linge fin, la lame de fer sur laquelle il se dépose toujours plus ou moins de cet oxyde. Quant à l'arsenic, soit qu'on veuille le précipiter à l'état de sulfure, ou le séparer par l'appareil de Marsh, la matière organique s'y oppose tant qu'elle n'a pas été parfaitement détruite, et ce n'est qu'avec une peine infinie que l'on parviendrait à la brûler par l'acide sulfurique, si le sulfate de chaux n'avait été préalablement séparé.

La quantité d'acide employé étant considérable, je n'ai pas cru pouvoir m'abstenir de contre-épreuves à blanc.

L'analyse de l'eau de Trianon prouve que le fer y existe, non sulfaté comme à Passy, mais à l'état de carbonate de protoxyde ($0^{gr},06$ par litre d'eau), comme dans les sources de Wiesbaden d'Erms et de Pyrmont, etc., qui ont été l'objet des recherches de M. Walchner.

Que si l'on considère maintenant que la présence de l'arsenic dans les eaux minérales, déjà signalée chez celles d'Hamman-Berda et d'Hamman-Kontin par M. Tripier, et dans celles de Meskoutine par MM. Chevalier et O. Henry, tend à se généraliser par chaque recherche nouvelle, on se

persuadera facilement que, dans tout cas de chimie légale, les experts auront à comprendre dans leurs investigations la nature des eaux bues dans le temps qui a précédé la mort. L'arsenic normal des eaux devra conduire, au milieu de circonstances données, à l'arsenic normal du corps humain. C'est au même point de vue qu'il importe de rechercher la valeur toxicologique de la présence de l'arsenic dans les minerais ferrugineux, en soumettant à l'analyse les organes, et particulièrement le foie, des ouvriers qui se livrent à la métallurgie du fer.

Je terminerai par quelques aperçus sur le rôle chimique des matières organiques que renferment toujours les eaux ferrugineuses des terrains de sédiment supérieur (1).

Nous ne pouvons être témoins du travail moléculaire qui s'opère dans la profondeur de la terre, à la surface de laquelle se montrent seulement les résultats. Mais, en comparant ceux-ci à quelques phénomènes qui se passent sous nos yeux, il nous est quelquefois permis de soulever un coin du voile étendu sur le laboratoire de la nature : tel est le cas actuel. Que voit-on, en effet, lorsqu'on examine une eau ferro-carbonatée? Qu'elle renferme de l'acide carbonique et de l'azote, sans trace d'oxygène, et que le fer s'y trouve, pour la plus grande partie du moins, au premier degré d'oxydation. Abandonne-t-on cette eau au contact de l'air; elle absorbe de l'oxygène, et l'acide carbonique libre diminue, en même temps que le fer, passant à l'état de sesquioxyde, se précipite par cette triple cause : l'augmentation de son pouvoir de saturation, la diminution de l'élément acide, et le peu d'affinité de l'oxyde ferrique pour l'acide carbonique. La renferme-t-on, au contraire, dans des vases d'où l'air soit complétement exclu; les sulfates terreux et alcalins sont réduits: une partie se porte sur

(1) Les eaux ferrugineuses des terrains primitifs forment une classe à part.

le fer et le précipite à l'état de monosulfure, en même temps que l'excès des sulfures solubles communique à l'eau les caractères d'une véritable eau sulfureuse. Si, après avoir introduit l'eau dans des vases qu'on ne remplit qu'à moitié, on ferme l'orifice de ces derniers, on trouve, après quelques semaines, que l'oxygène de l'air est disparu, et a donné naissance à une quantité correspondante d'acide carbonique.

Tous les phénomènes que je viens de rappeler s'expliquent par la présence de la matière organique, et nous font remonter à la minéralisation de l'eau dans les couches profondes du globe. Cette matière s'empare de l'oxygène dissous dans l'eau, et le remplace par de l'acide carbonique; l'action se continuant à travers les couches du sol, la proportion de cet acide augmente en raison de la longueur du trajet souterrain de la source. Celle-ci réduit, en traversant le sol ferrugineux, l'oxyde ferrique en oxyde ferreux, lequel se dissout dans l'acide carbonique provenant tant de la réduction du peroxyde de fer que de la désoxydation de l'eau. Ainsi minéralisée par la matière organique dans son parcours souterrain, la source arrive à son point d'émergence.

Le contact de l'air, la facilité de son renouvellement dominent ici l'influence de l'élément organique; l'acide carbonique qui pouvait exister en excès, et celui qui continue de se produire, se dégagent en même temps que le fer, passant à l'état de sesquioxyde, se précipite.

J'ai signalé plus haut qu'en vases parfaitement clos et privés d'air, les sulfates eux-mêmes, comme l'a le premier reconnu M. O. Henry, étaient ramenés à l'état de sulfures : c'est que, dans ces nouvelles conditions, l'action désoxydante de la matière organique ne pouvant plus s'exercer, ni sur de l'oxyde ferrique, ni sur l'oxygène de l'air dont l'eau est complétement privée, elle se porte tout entière sur les oxysels.

C'est ainsi que la formation et les altérations des eaux

ferro-carbonatées des terrains sédimentaires sont rigoureusement sous la dépendance des matières organiques. L'influence de ces principes sur la constitution des eaux ferrosulfatées, telles que celles de Passy, est encore des plus manifestes : ce sont elles qui, tout en désoxygénant cette eau, y introduisent de l'acide carbonique, et maintiennent le fer à l'état minimum d'oxydation.

Quant à ce qui touche à la nature même des substances organiques ou organisées qu'on trouve dans les eaux, c'est une question mal connue qui demande un travail d'ensemble sous le double rapport de la chimie et de la physiologie.

Des actions qu'exercent les radiations solaires sur les plaques d'iodure de chlorure ou de bromure d'argent, lorsqu'elles sont modifiées par des verres rouge, orangé et jaune, et aussi par les vapeurs de l'atmosphère;

PAR M. A. CLAUDET.

Dès les premiers temps des découvertes photographiques, on pensait que les rayons rouges, orangés et jaunes n'exerçaient aucune action photogénique sur la plaque daguerrienne. Les expériences de plusieurs physiciens, et notamment celles de sir John Herschel sur les papiers photogéniques, publiées en février 1840, s'accordaient à prouver que cette action existait principalement vers la partie la plus réfrangible du spectre prismatique, commençant depuis l'espace qui se trouve couvert par les rayons bleus et s'étendant jusqu'à l'extrémité du violet, et quelquefois même au delà.

Cependant, dès 1839, sir John Herschel avait observé que les rayons rouges exerçaient sur plusieurs papiers photogéniques une action antagoniste des rayons photogéniques; qu'ils modifiaient l'effet produit par ces derniers rayons. Contrairement aux expériences de sir John Herschel, M. Edmond Becquerel présenta en 1841, à l'Aca-

démie des Sciences, un Mémoire dans lequel il annonçait que les rayons rouges orangés et jaunes étaient doués d'une certaine propriété, qui consistait à continuer l'action commencée par les rayons photogéniques, qu'il appelait *rayons excitateurs*, tandis qu'il donnait aux premiers le nom de *rayons continuateurs*.

M. Edmond Becquerel avait fait ses expériences sur des papiers photogéniques, et il ajouta qu'il avait observé les mêmes effets sur les plaques d'iodure d'argent.

M. Draper, de New-York, publia dans le *Philosophical Magazine* (novembre 1842) des remarques sur une classe de rayons qu'il supposait exister particulièrement dans la lumière du soleil éclatant de la Virginie du Sud, qui avait la propriété de suspendre tout à fait l'action des autres rayons. Ces rayons négatifs, s'étendant depuis les rayons bleus jusqu'au delà de l'extrémité des rayons rouges, lui paraissaient être presque aussi actifs pour empêcher la décomposition de l'iodure d'argent que les rayons bleus l'étaient pour déterminer cette décomposition.

Le 22 janvier 1845, dans un Mémoire que je lus à la Société des Arts de Londres, en recommandant aux opticiens de construire des objectifs dans lesquels on corrigerait plus exactement l'achromatisme du long espace photogénique du spectre solaire, ce qui avait été indiqué (sans que je le susse à cette époque) par sir John Herschel, j'ajoutai que, de la séparation plus grande des foyers visuel et photogénique qui pourrait résulter de cette combinaison, en conséquence de la difficulté d'achromatiser en même temps les rayons les moins réfrangibles, on obtiendrait un grand avantage qui consisterait dans la dispersion au delà des lignes photogéniques des rayons rouges, orangés et jaunes qui, lorsqu'ils sont mêlés avec les rayons photogéniques, empêchent et neutralisent l'action de ces derniers.

En octobre 1846, M. Lerebours annonça à l'Académie des Sciences que les rayons rouges empêchaient l'action des

rayons photogéniques; et aussitôt après, MM. Foucault et Fizeau firent une communication dans laquelle ils publiaient des résultats semblables, consignés dans un Mémoire cacheté qu'ils avaient déposé à la même Académie, en mai 1846.

La connaissance des communications de MM. Lerebours, Foucault et Fizeau a donné lieu à une réclamation de la part de M. Draper, faisant l'objet d'une Lettre datée de New-York, le 24 décembre 1846, et publiée en Angleterre en février dernier, dans le *Philosophical Magazine*, dans laquelle ce physicien rappelle ses observations sur le spectre de Virginie, en ajoutant plusieurs autres faits analogues confirmant la théorie d'une action protectrice et même négative de l'action photogénique dont sont doués les rayons les moins réfrangibles du spectre.

M. Draper, dans la même Lettre, dit que les rayons qui protégent la plaque de l'action photogénique sont doués de la propriété, lorsqu'ils agissent isolément, de produire eux-mêmes une action photogénique.

Aussitôt après la publication du Mémoire de M. Edmond Becquerel, M. Gaudin se livra à des recherches analogues sur la plaque daguerrienne, et il réussit à développer une image tout à fait semblable à celle qui aurait été produite par le mercure, en soumettant la plaque, au sortir de la chambre noire, à l'action lumineuse d'un verre jaune, et sans faire aucun usage de mercure.

Cette curieuse découverte fit espérer que de l'action supposée continuatrice des verres rouges et jaunes résulterait une accélération dans le développement de l'image, en soumettant la plaque alternativement ou simultanément à l'action du mercure et des verres *supposés* continuateurs. Mais toutes les recherches auxquelles on s'est livré pour arriver à ce résultat ont été infructueuses, et jusqu'à présent les travaux de M. Edmond Becquerel et de M. Gaudin n'ont reçu ni explication satisfaisante, ni application utile.

Mes propres expériences, qui font l'objet de ce Mémoire, prouvent que M. Edmond Becquerel s'est trompé à l'égard de la plaque d'argent iodurée, en tant qu'il attribue aux verres rouges, orangés et jaunes une action continuatrice de l'effet des rayons photogéniques. Dans le daguerréotype, quand on parle d'effet photogénique, on ne peut entendre que celui qui donne à la surface une affinité pour les vapeurs mercurielles.

Dans le cas des papiers photogéniques, il est vrai que les rayons rouges, orangés et jaunes rendent plus noires ou plus sombres les parties préalablement affectées par les rayons photogéniques. Il en est de même pour la plaque daguerrienne qui, après avoir été impressionnée faiblement, fonce rapidement en violet sous la radiation d'un verre rouge. C'est là le seul effet continuateur que j'aie pu observer; mais cet effet n'est pas continuateur dans le sens du daguerréotype, il n'a aucun rapport avec la propriété d'attirer les vapeurs mercurielles. Au contraire, il résulte des expériences que je vais rapporter, que la radiation des verres rouges, orangés et jaunes détruit entièrement cette propriété. Il existe donc une certaine analogie entre l'action des verres rouges et jaunes sur les papiers photogéniques et sur la plaque daguerrienne; et cette action continuatrice n'est probablement due qu'à une autre action photogénique dont ces rayons sont doués, et que j'aurai à prouver par des faits d'une évidence positive. Ces deux actions photogéniques, résultant de deux principes différents, affectent néanmoins d'une manière analogue, quant à la couleur produite, l'iodure, le bromure ou le chlorure d'argent, soit qu'il se trouve isolé, comme c'est le cas dans le papier photogénique, soit qu'il se trouve en présence de l'argent métallique, comme cela arrive sur la plaque daguerrienne; mais elles produisent un effet tout opposé sur la plaque d'argent (quelle que soit la couleur donnée à la surface par ces deux radiations) en la douant de la propriété, l'une d'attirer les

vapeurs mercurielles, et l'autre de les repousser. Il faut prendre garde de confondre ces deux résultats. On peut concevoir deux actions différentes donnant la même couleur à la surface d'iodure d'argent, et l'on peut aussi concevoir que ces deux actions soient chacune douées d'une propriété contraire à l'égard de la fixation des vapeurs mercurielles.

Les faits signalés par M. Gaudin sont le résultat d'une action qui n'appartient point au daguerréotype, puisqu'ils se manifestent sur l'emploi du mercure; car il ne faut pas perdre de vue que, dans le daguerréotype, la production de l'image n'est due qu'à l'affinité pour le mercure dont sont douées les parties préalablement affectées par les rayons photogéniques. Il n'est donc pas nécessaire, pour produire sans le mercure une cristallisation ou un arrangement de molécules capables de faire apparaître l'image, que les rayons rouges ou jaunes exercent une action analogue ou une action continuatrice de celle qui, dans l'autre cas, détermine la fixation des vapeurs mercurielles.

Les expériences de sir John Herschel, de M. Draper, de M. Lerebours et de MM. Foucault et Fizeau, pour prouver l'action négative et destructive des rayons rouges, orangés et jaunes, ont été faites au moyen du prisme. Ces physiciens ont opéré ainsi sur des rayons isolés et dans toute leur pureté naturelle; après eux il aurait été inutile de chercher à confirmer ou à contredire des expériences aussi habilement conduites et aussi concluantes.

Sir John Herschel, dans un Mémoire publié en février 1843, dans le *Philosophical Magazine,* n'approuve que les expériences faites au moyen du prisme, comme les moins sujettes à erreur, en raison des rayons étrangers que les verres colorés n'excluent jamais entièrement. Cette observation est parfaitement juste en théorie; mais en pratique, dans le cas particulier de la puissance photogénique des divers rayons et de leurs diverses actions, il se

trouve que les phénomènes peuvent s'étudier avec une plus grande facilité par l'emploi des verres colorés, et que la faible quantité de rayons étrangers que ces corps peuvent admettre, loin de nuire aux déductions qui font l'objet des recherches de l'expérimentateur, ne servent qu'à les confirmer et à les rendre plus concluantes. On verra bientôt comment ces rayons étrangers sont tout à fait neutralisés dans ce genre d'expériences. Il aurait donc été fâcheux de ne pas aller au delà des épreuves du spectre solaire, puisque l'emploi des verres colorés m'a permis, non-seulement de confirmer certaines propriétés des rayons du spectre pur, mais encore d'en découvrir d'autres qui avaient échappé aux expériences de mes devanciers.

Je me suis donc livré à une série d'observations sur les diverses radiations de certains milieux, tels que les vapeurs de l'atmosphère et les verres rouges orangés et jaunes, et je suis arrivé à des résultats qui, je l'espère, contribueront à jeter les fondements d'une théorie plus complète de tous les phénomènes de la photographie.

Par une journée de brouillard épais, m'étant aperçu que le disque du soleil était d'un rouge foncé qui permettait de le regarder fixément, je dirigeai mon appareil sur cet astre; après dix secondes d'exposition, j'obtins (après le mercure) une image ronde parfaitement noire. Le soleil n'avait produit aucun effet photogénique.

Je fis une nouvelle expérience, et cette fois je laissai la plaque opérer pendant vingt minutes. Le soleil avait parcouru un certain espace sur la plaque; j'obtins une longue image de sept à huit fois le diamètre du soleil. Cette image était noire dans toute son étendue. Il était évident que partout où le disque du soleil avait passé, non-seulement il n'y avait point eu d'action photogénique, mais encore que les rayons rouges avaient détruit l'effet produit sur cet espace avant le passage du soleil.

Je répétai ces expériences pendant plusieurs jours de

suite, et j'eus l'occasion d'opérer avec un soleil de différentes teintes de rouge et de jaune. Je trouvai que, dans tous les cas, ces différentes teintes produisaient un effet à peu près semblable; partout où le soleil avait passé, il existait une bande noire.

J'opérai ensuite d'une autre manière : au lieu de me contenter du mouvement lent du soleil, je fis mouvoir la chambre noire de droite à gauche, et de gauche à droite, en la baissant à chaque fois au moyen d'une vis. De cette manière je fis mouvoir assez rapidement le soleil sur cinq ou six zones de la plaque. Des bandes noires de la largeur du diamètre du soleil marquaient encore son passage, pendant que les intervalles étaient blancs.

Il était donc évident que les rayons rouges ou jaunes, qui seuls pouvaient, sur la ligne du soleil, percer le brouillard, avaient détruit l'action produite par le peu de lumière plus photogénique qui éclairait l'espace, et qui provenait du zénith.

J'opérai ensuite avec des verres colorés. Après avoir exposé une plaque à la lumière du jour sous un tulle noir, j'en couvris une moitié, et je soumis l'autre moitié à la radiation d'un verre rouge. Le mercure développa une image du tulle sur la partie qui n'avait été affectée que par la lumière du jour, et l'autre, qui avait ensuite reçu l'action des rayons rouges, resta tout à fait noire. Donc le verre rouge avait détruit l'effet photogénique, comme cela avait eu lieu par la lumière rouge du soleil.

Je fis la même expérience avec des verres orangés et jaunes, et j'obtins des résultats analogues à ceux du verre rouge; seulement l'effet du verre orangé était deux fois, et celui du jaune dix fois plus rapide.

Ensuite, ayant exposé une plaque à la lumière du jour, je la couvris d'un tulle noir et l'exposai de nouveau sous un verre rouge; j'obtins une image négative. Le verre rouge avait détruit l'effet de la lumière dans les intervalles

du tulle, pendant que le tulle lui-même avait empêché l'action du verre rouge : l'image représentait un tulle blanc sur un fond noir.

En opérant de cette manière sur une moitié de la plaque, et en exposant l'autre, couverte du même tulle, seulement à la lumière du jour, j'obtins sur la première moitié une image négative, un tulle blanc, et sur l'autre une image positive, un tulle noir.

Les verres orangés et jaunes m'ont donné les mêmes effets, en ayant égard à la différence du temps de leurs actions respectives.

Toutes ces expériences prouvent, comme cela a été observé par d'autres avant moi, mais avec des moyens différents, que les rayons rouges, orangés et jaunes détruisent l'effet de la lumière photogénique, soit que ces rayons aient été produits dans leur pureté naturelle par la dispersion d'un prisme, soit qu'ils aient été le résultat moins pur de la réfraction de certains milieux.

Mais ce qui, je crois, n'a pas été observé avant moi, c'est qu'après la destruction de l'effet photogénique, la plaque recouvre sa sensibilité première.

Après avoir été affectée par la lumière du jour, et ensuite soumise à l'action destructive des rayons rouges, orangés ou jaunes, la plaque est redevenue sensible, et elle peut être de nouveau affectée par la lumière.

J'ai obtenu des spécimens qui présentent une image égale et uniforme sur les deux moitiés de la plaque, quoiqu'une moitié seule ait été ainsi restaurée par les verres rouge, orangé ou jaune, après une exposition à la lumière, et que l'autre moitié n'ait reçu qu'une seule radiation.

On peut exposer une plaque à la lumière, détruire cet effet et lui rendre en même temps sa sensibilité; puis l'exposer de nouveau à la lumière, détruire ce second effet par les radiations rouges, orangées ou jaunes, et ainsi de suite

plusieurs fois, sans changer les propriétés de chacun de ces états : de manière que si l'on s'arrête après l'une des expositions quelconques à la lumière, la plaque pourra être affectée par les vapeurs mercurielles; et que si l'on s'arrête après l'une des expositions à la radiation rouge, orangée ou jaune, il n'y aura aucune fixation de mercure.

Ayant exposé ainsi une même plaque aux deux actions alternatives, d'abord une fois sur une zone, deux fois sur une autre, et ainsi de suite, six fois sur la dernière zone; dans cet état, j'ai soumis la plaque entière, couverte d'un tulle noir ou d'une gravure, à l'action de la lumière, et le résultat définitif a été un dépôt égal de mercure sur toute la surface de la plaque. L'impression du tulle ou de la gravure a semblé n'être que le résultat d'une seule et même exposition à la lumière sur une plaque qui vient d'être préparée sur l'iode et le brome.

L'action des verres rouge, orangé et jaune sur une plaque affectée par la lumière produit donc le même effet qu'une nouvelle exposition sur les vapeurs d'iode et de brome, quand on veut rendre à la plaque sa sensibilité première.

Cette propriété de l'action restauratrice des verres rouge, orangé et jaune peut être de la plus grande utilité dans la manipulation du daguerréotype.

Au lieu de préparer les plaques dans l'ombre, on peut le faire impunément en plein jour, et il ne s'agit, pour lui donner sa sensibilité, que de placer la plaque pendant quelques minutes sous un verre rouge avant de la mettre dans la chambre noire. Le cadre même, ou la boîte qui sert à placer la plaque dans la chambre noire, peuvent suffire à la restauration s'ils sont fournis d'un verre rouge qui sert de volet au cadre, ou de fond à la boîte. J'ai obtenu de cette manière des images d'un effet égal à celui produit sur des plaques préparées dans l'ombre.

La possibilité de préparer les plaques en plein jour offrira un grand avantage aux personnes qui font des épreuves

au dehors, et qui ne peuvent pas toujours trouver des localités où il est possible de se procurer une chambre tout à fait obscure. Ensuite, dans le cas où une plaque serait restée trop longtemps dans la chambre noire, ou aurait été exposée, par accident, à la lumière, au lieu de la rejeter, on pourra de suite lui rendre sa sensibilité en la plaçant sous un verre rouge. J'ai fait une autre application utile de la même propriété : si, après une ou deux minutes d'exposition au mercure, on s'aperçoit que l'image commence à se développer trop fortement en présentant des symptômes de solarisation, qu'un œil exercé découvre avant qu'elle soit trop avancée, il ne s'agira, pour arrêter l'accumulation des vapeurs mercurielles, que d'exposer la plaque pendant quelques secondes, sous un verre rouge, à la lumière du jour, après quoi on la remettra dans la boîte à mercure pour compléter les modifications qui donnent à l'image tous ses tons et la teinte favorable.

A la rigueur, on pourrait donc faire toutes les opérations du daguerréotype en plein jour, au milieu d'un champ si c'était nécessaire; car, pour passer au mercure, on n'aurait qu'à introduire la plaque dans la boîte à mercure, comme on le fait dans la chambre noire, au moyen du même cadre à volet, fourni d'un verre rouge qui garantirait l'épreuve quand on la sortirait de la boîte à mercure pour la regarder rapidement à travers ce même verre rouge. Je dis rapidement, car si l'on exposait la plaque trop longtemps à une forte lumière sous le verre rouge, bientôt il y aurait neutralisation de l'effet photogénique. Du reste, on va voir par ce qui suit, que le temps nécessaire pour observer l'état de l'image ne peut guère affecter son affinité pour le mercure, si l'on s'aperçoit que la plaque doit être remise dans la boîte à mercure.

En employant un verre rouge, il faut cent fois plus de temps pour détruire qu'il n'en a fallu à la lumière du jour pour opérer. Avec un verre orangé, il ne faut que cinquante

fois plus de temps, et avec un verre jaune clair seulement, dix fois. Ainsi, une plaque exposée à la lumière du jour pendant une seconde sera restaurée à sa sensibilité première pendant dix secondes sous le verre jaune, pendant cinquante secondes sous le verre orangé, et pendant cent secondes sous le verre rouge.

Aussitôt que la sensibilité d'une plaque affectée par la lumière du jour est restaurée sous l'action des verres rouges, orangés ou jaunes, elle peut être immédiatement affectée de nouveau par la lumière photogénique. Il n'est même pas nécessaire que la restauration soit complète; à chaque degré de restauration, la plaque est capable de recevoir une accumulation d'effet photogénique. Si les rayons rouges n'agissent que cinquante fois plus longtemps que ne l'a fait la lumière du jour, ils n'auront détruit que la moitié de l'effet produit; si l'exposition sous le verre rouge n'est que vingt-cinq fois plus longue, il n'y aura eu que le quart de l'effet détruit; ainsi de suite dans toutes les proportions.

Outre l'action destructive des verres rouge, orangé et jaune, ces mêmes radiations sont douées d'un effet photogénique, c'est-à-dire que, comme la lumière photogénique, ou plutôt les rayons bleu, indigo, violet, elles peuvent produire un état capable d'attirer les vapeurs mercurielles. De sorte que ces radiations sont douées de deux actions contraires, l'une destructive de l'effet de la lumière photogénique, et l'autre analogue à l'effet de cette lumière. Si les radiations rouge, orangé et jaune du prisme n'avaient pas eu aussi la propriété d'opérer photogéniquement, on aurait pu penser que cette action sous les verres rouge, orangé et jaune était due à quelques portions de rayons photogéniques qui auraient pu accompagner les rayons antagonistes à travers les milieux colorés que l'on peut employer. Mais la supposition de l'existence de ces rayons serait même favorable à la théorie de deux actions

photogéniques d'ordre différent, et ayant des propriétés différentes. En effet, si l'action photogénique des verres rouge, orangé et jaune était la même que celle des rayons plus réfrangibles, elle ne pourrait jamais se développer sous l'action destructive que les mêmes verres portent avec eux. Mais il y a plus: chaque rayon du spectre a sa propre action photogénique; et elles sont toutes tellement indépendantes les unes des autres et d'une espèce différente, que l'une ne peut pas continuer l'effet commencé par l'autre, soit pour la production, soit pour la destruction de l'effet photogénique.

En exposant une plaque couverte d'une gravure à la radiation du verre rouge, on obtient, au bout de cinq mille secondes, par une lumière qui opérerait en une seconde sans milieu coloré, une image faible, dont les blancs sont d'un ton gris. Cette image est due à la fixation des vapeurs mercurielles; et je rappelle ici que toutes les fois que je parle d'un effet photogénique, j'entends celui qui donne à la plaque daguerrienne la propriété d'attirer les vapeurs mercurielles. Je n'ai jamais pu dépasser le résultat de cette image faible, qui paraît être le maximum de l'effet photogénique de la radiation des verres rouges. Il est impossible d'attribuer cet effet à quelque faible quantité de rayons proprement dits photogéniques, qui trouveraient un passage à travers les pores du verre coloré; car on a vu que les rayons bleus et violets ne pouvaient pas opérer sous l'action destructive des rayons rouges. Ce fait prouve donc évidemment que si la radiation rouge a un effet photogénique, il ne peut pas être dû au même principe qui produit l'effet photogénique des rayons situés à l'autre extrémité du spectre.

Dans l'analyse que j'ai faite des spectres produits par la radiation de mes verres rouges, orangés et jaunes, j'ai trouvé que l'interposition du verre rouge détruisait les deux tiers d'un spectre prismatique, depuis l'espace cou-

vert par le vert jusqu'à l'extrémité du violet. Le spectre réduit du verre rouge était composé de rouge, d'orangé et d'un peu de jaune, suivi d'une trace bien sombre de vert. Le spectre du verre orangé était un peu plus long; il donnait une plus grande proportion de jaune, et le vert semblait plus décidé. Le spectre du verre jaune clair comprenait la moitié du spectre total; le rouge n'était plus aussi fort que dans les deux premiers; le jaune occupait les deux tiers de la longueur totale, et le vert commençait à être tout à fait décidé; mais autant que ma vue m'a permis de m'en rendre compte, je n'ai pu découvrir aucune portion de bleu dans chacun de ces trois spectres. Certainement dans le spectre du verre rouge, il n'y avait pas la moindre trace de rayons bleus et violets.

Le verre jaune a aussi une action photogénique qui lui est propre; elle est cent fois plus lente que celle de la lumière du jour, tandis que son action destructive n'est que dix fois plus lente. On peut obtenir, sous l'action photogénique du verre jaune, une image presque identique, quant à la force et à la couleur, à une image produite par la lumière du jour, avec cette seule différence, que l'excès d'action ne donne pas lieu à cette solarisation bleue que l'on observe sur les plaques fortement affectées par la lumière du jour.

La différence de nature des actions photogéniques des verres rouge, orangé et jaune avec celle de la lumière du jour est encore prouvée par ce fait, que l'action photogénique produite par chacun de ces verres colorés ne peut pas être détruite par sa propre action négative.

Le rouge détruit l'action photogénique du jaune, le jaune détruit celle du rouge, et tous les deux détruisent l'action photogénique de la lumière du jour. Cette dernière elle-même détruit l'effet photogénique des deux autres.

La double propriété de produire un effet photogénique et d'en détruire un autre se trouve manifestée sur un spé-

cimen qui offre, sur une moitié de la plaque, une image négative, et sur l'autre, une image positive produite au même moment par la même radiation.

La longueur du temps nécessaire pour opérer avec le verre rouge ne m'a pas permis de réussir à obtenir une épreuve passable et décisive, mais j'ai parfaitement réussi avec le verre jaune. Cette expérience, qui est extrêmement curieuse, a été faite de la manière suivante : J'ai exposé une moitié de la plaque à la lumière du jour pendant une seconde, en tenant l'autre moitié à l'abri de toute radiation ; ensuite j'ai couvert la plaque entière d'une gravure, et je l'ai exposée à la radiation du verre jaune clair, pendant dix secondes pour la partie affectée préalablement par la lumière du jour, et pendant cent secondes pour celle qui avait été à l'abri. Le verre jaune a détruit sur la première moitié l'effet de la lumière du jour, partout où la surface n'a pas été protégée par les traits de la gravure, et les parties seules qui, sous ces traits noirs, ont été à l'abri de l'action destructive du verre jaune, ont reçu les vapeurs mercurielles, ce qui a produit une image négative; tandis que la même radiation du verre jaune ayant opéré photogéniquement sur l'autre moitié, a développé une image positive par la fixation du mercure sur les parties correspondant aux blancs de la gravure.

Ayant exposé une plaque à l'action d'une gravure sous le verre rouge pendant soixante minutes, ensuite remplacé le verre rouge par un verre jaune sans la gravure; au bout de cinq minutes d'exposition sous ce verre jaune seulement d'une moitié de la plaque, l'autre étant à l'abri de toute radiation, le mercure a produit une image négative sur la moitié exposée sous le verre jaune, tandis que l'autre n'offrait pas la moindre trace d'action positive ou négative.

Ce résultat ne peut s'expliquer que de la manière suivante :

1°. Que soixante minutes n'avaient pas suffi pour l'ac-

tion apparente du verre rouge sur la moitié non exposée ensuite à la radiation du verre jaune;

2°. Que, néanmoins, il y avait eu un commencement d'action sur laquelle le verre jaune a eu à exercer son action destructive;

3°. Que, pendant que le verre jaune était occupé à détruire l'action photogénique commencée par le verre rouge et rétablissait la surface dans son état primitif, il exerçait d'un autre côté son action photogénique sur les parties du dessin qui avaient été garanties de l'influence des rayons rouges, et au bout de cinq minutes, cette action photogénique du verre jaune avait produit une image négative en opérant sur les noirs du dessin.

Il résulte de toutes les expériences que je viens de décrire, que le spectre solaire est doué de trois actions photogéniques différentes qui correspondent à chacun des rayons rouge, jaune et bleu. J'omets à dessein le rayon orangé que j'aurais peut-être dû ne pas mentionner dans le cours de ce Mémoire, car l'orangé n'est qu'une modification des rayons rouge et jaune, et les effets en sont si identiques, qu'il est difficile de les séparer. Du reste, en divisant le spectre en trois radiations, je suis la théorie d'un physicien célèbre dans toutes les branches de l'optique. Pendant le cours de mes recherches sur la différence qui existe entre les foyers visuels et photogéniques, et des expériences qui font l'objet du présent Mémoire, il m'a toujours été plus facile d'expliquer tous les phénomènes de la lumière, en adoptant l'ingénieuse composition du spectre dont sir D. Brewster est l'inventeur.

Les trois actions photogéniques du spectre ainsi divisées ont des caractères distincts. Chacune de ces radiations est douée d'une puissance photogénique qui lui est propre et qui donne l'affinité pour les vapeurs mercurielles sur la plaque daguerrienne, lorsqu'elle a été affectée par l'une ou par l'autre de ces radiations. Ces trois actions sont si diffé-

rentes, qu'elles ne peuvent pas se mélanger ou s'entre-aider ; au contraire, elles se détruisent les unes les autres.

L'effet commencé par les rayons bleus est détruit par les rayons rouge et jaune ; celui qui est produit par les rayons rouges est détruit par les rayons jaunes ; l'effet des rayons jaunes est détruit par les rayons rouges, et l'effet de ces deux dernières est détruit par les rayons bleus. Chaque radiation détruit l'effet des deux autres. Ainsi, il paraîtrait que chaque radiation change ou modifie l'état de la surface, et tout changement produit la sensibilité aux vapeurs mercurielles lorsqu'elle n'existait pas, et détruit cette sensibilité lorsqu'elle existait.

Le changement alternatif de l'état de la plaque par ces trois radiations semblerait prouver que le composé chimique reste toujours le même sous ces diverses influences, qu'il n'y a aucune séparation ni dégagement des éléments constituants. Si la radiation bleue libérait un des éléments, l'iode ou le brome, ou il s'évaporerait, ou bien il se combinerait avec une couche inférieure de la surface d'argent. Dans le premier cas, comment pourrait-il se faire que la radiation rouge établît le composé dans ses proportions primitives ; et dans le second cas, comment arriverait-il que ces rayons fussent capables de décomposer la surface inférieure, de libérer l'iode ou le brome combiné sur cette surface, et de le combiner de nouveau sur la surface supérieure ? Or il est impossible d'admettre que la radiation rouge est douée en même temps de la propriété de séparer et de la propriété de réunir les mêmes éléments.

Il faut toujours en venir à une force particulière, l'électricité sans doute, accompagnant chaque radiation qui, sous l'influence de l'une, agirait positivement, et négativement sous l'influence de l'autre, sans changer le composé chimique. Dans un cas, cette influence donnerait l'affinité pour le mercure, et dans l'autre elle la détruirait. On comprendrait alors comment on peut indéfiniment changer

la propriété de la surface sans avoir besoin de supposer une modification dans la proportion des éléments constituants, ou une décomposition chimique.

SUITE DES OBSERVATIONS DE M. CLAUDET.
(Lettre à M. LEREBOURS.)

Londres, 10 décembre 1847.

...Lorsque vous m'avez fait part des réclamations de M. Edmond Becquerel et de M. Gaudin, au sujet de certains faits mentionnés dans mon Mémoire sur l'action destructrice des verres rouge et jaune, je me suis empressé de faire de nouvelles expériences; et, à mon grand étonnement, j'ai trouvé que l'effet semblait tel que l'avaient annoncé ces physiciens. Dans ma bonne foi, je ne perdis pas un moment pour vous faire part de ce résultat. Je reçus votre lettre à dix heures du matin; avant midi j'avais fait assez d'expériences pour m'assurer du fait, et le même jour je vous écrivis pour vous en faire part. Ces derniers essais semblaient indiquer que je m'étais trompé seulement à l'égard des plaques d'iodure d'argent, et je ne vis rien de plus simple que d'en convenir de suite, sans hésiter. Cependant je ne pouvais pas concevoir comment j'avais pu me tromper. J'examinai de nouveau mes anciennes expériences, et je trouvai des épreuves qui indiquaient que les verres rouge et jaune avaient produit un effet destructeur sur des plaques simplement iodées. Comment concilier cela avec mes nouvelles expériences et celles de M. Edmond Becquerel et de M. Gaudin? M'étais-je trompé dans les notes fixées sur chaque épreuve, ou avais-je commis quelque erreur dans la manière d'opérer? Cela pouvait être, et je le craignais, puisque je venais d'obtenir des résultats tout opposés. Alors j'interpellai mon assistant, et il m'assura que nous avions expérimenté sur l'iodure

d'argent seul, à plusieurs reprises, et que nous avions toujours obtenu la destruction de l'effet de la lumière par l'action des verres rouge et jaune.

Je me rappelai alors un fait mentionné par M. Draper, de New-York (voir le *Philosophical Magazine*, février 1847, pages 89 et 90), et qui, à l'époque de sa publication, me semblait tellement impossible, que je l'avais rejeté bien loin et tout à fait oublié pendant le cours de mes expériences. M. Draper disait : « Dans les spécimens » obtenus dans la Virginie, la même action protectrice » (celle des rayons rouge et jaune sur la plaque de Daguerre) reparaît au delà du rayon violet. Les seules impressions dans lesquelles j'ai pu voir cette action protectrice au delà du violet ont été faites dans la Virginie, en » juillet 1842. Frappé de cette singularité, je fis de nouvelles » expériences à mon retour à New-York, le mois d'août suivant ; mais, dans aucun cas, on ne pouvait observer l'action protectrice du violet, quoique les actions analogues » du rouge, de l'orangé, du jaune, du vert et du bleu » fussent moins fortes. Supposant que la différence devait » résulter, soit de quelques impuretés dans l'iode, soit de » quelque changement dans la méthode de conduire l'expérience, j'essayai encore de toutes les manières possibles. » *A ma grande surprise, je trouvai bientôt que l'effet négatif disparaissait graduellement ;* et, le 29 septembre, » on ne pouvait plus l'observer, si ce n'est vers la partie la » plus élevée correspondant aux rayons jaune et vert. En » décembre, il était devenu encore plus imparfait, mais » vers le 19 mars suivant, les rayons rouge et orangé » avaient recouvré leur action protectrice. Il paraissait dès » lors que, dans le commencement de l'année, une action » protectrice avait apparu dans le rayon rouge ; qu'elle » s'était étendue en juillet sur toutes les régions les moins » réfrangibles, et que, dans les mois suivants, cette action

» *s'était retirée* vers les parties les plus réfrangibles du » spectre. »

D'après les expériences de M. Draper, il semblerait donc que, suivant les mois de l'année pendant lesquels on opère, les rayons rouge et jaune exercent une action destructrice ou n'en exercent pas du tout. Il faut remarquer que M. Draper ne parle jamais que de plaque d'iodure d'argent, *d'iode seul*, et qu'il ne fait aucune mention de brome ni de chlore, qui, du reste, étaient à peine en usage à l'époque de ses travaux.

M. Draper ajoute (page 91) : « J'ai trouvé, en outre, » que, lorsque différents rayons sont amenés de manière à » agir les uns sur les autres, le résultat ne dépend pas » seulement de leurs différences intrinsèques, mais encore » de leurs intensités relatives. Ainsi, le vert et la moitié » inférieure du bleu, lorsqu'ils ont une certaine intensité, » protégent la plaque de l'action de la lumière du jour; et » s'ils ont une intensité plus faible, ils aident la lumière » du jour. Les rayons rouge et orangé, lorsqu'ils ont une » certaine intensité, augmentent l'action de la lumière du » jour sur la plaque, mais ils l'empêchent s'ils sont moins » intenses. »

Il résulterait de cette dernière observation de M. Draper que, lorsque les rayons rouge et orangé ne sont pas doués de l'action destructrice, ils ont, au contraire, la propriété de continuer, d'aider l'effet de la lumière du jour.

Ne serait-il donc pas possible que j'aie, comme M. Draper, fait mes premières expériences sur l'iodure d'argent pendant les époques où les rayons rouge et jaune sont doués de leur action destructrice, et que MM. Becquerel et Gaudin aient fait les leurs pendant les époques où ils ont perdu cette action destructrice et acquis la propriété continuatrice, époques qui correspondraient à celle dans laquelle nous sommes à présent? Ainsi, moi-même j'aurais éprouvé

l'effet destructeur pendant certains mois, lors de mes premières expériences, et l'effet continuateur pendant ceux dans lesquels nous nous trouvons.

Ayant apporté les plus grands soins dans mes expériences, je saisis avec empressement cette manière d'expliquer des phénomènes contradictoires en apparence. Il serait curieux et intéressant de prouver que personne ne s'est trompé, et que nous ne différons qu'à l'égard des conditions et des circonstances qui, à notre insu, ont influé sur nos expériences.

Mais il est un point sur lequel il ne saurait y avoir de doute : c'est pour ce qui concerne la plaque d'iodure d'argent soumise aux vapeurs de brome seul, ou de brome et de chlore réunis. J'ai opéré pendant tous les mois de l'année sur ces préparations, et j'ai toujours trouvé invariablement que les verres rouge, orangé et jaune détruisent l'effet de la lumière du jour. Cela vient peut-être de la haute sensibilité de toutes les couches qui contiennent du brome. Pendant les mois où la force, l'intensité et la pureté de la lumière du jour sont à leur maximum, il pourrait en être de même pour l'iodure d'argent seul, qui alors serait affecté comme le bromo-iodure.

Mais ce qui semblerait confirmer cette manière d'envisager la question, c'est le phénomène que je vais publier, qui, à d'autres égards, est d'un grand intérêt, et qui, je crois, a échappé jusqu'à présent aux recherches des photographes. Je comptais en faire une publication séparée, mais il me paraît à propos de m'appuyer sur ce fait, et je vais m'en servir.

Il existe une couche d'iodure d'argent qui se trouve vingt-cinq fois plus sensible que la couche de Daguerre. Daguerre ne se doutait pas que son procédé fût susceptible d'une aussi grande sensibilité ! Quel résultat inespéré à l'époque de la publication de sa découverte ! Il est à re-

gretter que ce moyen ait échappé à l'inventeur du daguerréotype, et qu'il n'ait pas précédé la découverte des substances accélératrices.

Toutes les fois que la plaque est préparée avec cette couche d'iode, les verres rouge et jaune produisent la destruction de l'effet de la lumière, de la même manière que cela a lieu pour la couche qui a reçu en outre les vapeurs de brome.

Il est donc positivement des cas où les verres rouge et jaune ne sont pas doués de la propriété continuatrice sur l'iodure d'argent seul, mais au contraire, où ils détruisent l'effet de la lumière du jour.

Voici comment on obtient cette couche :

Quand on soumet une plaque d'argent aux vapeurs d'iode, elle prend d'abord une teinte jaune, ensuite elle passe successivement aux teintes rose, rouge, violet, bleu-vert. Toutes ces teintes constituent ce que j'appellerai la couche simple; elles sont presque toutes douées du même degré de sensibilité.

Si l'on continue l'iodage, il se forme une seconde série de couches semblables aux premières; la plaque redevient jaune, et elle passe successivement par les teintes rose, rouge, violet, bleu-vert; cette seconde couche est vingt-cinq fois plus sensible que la première.

En continuant l'iodage, on obtient une troisième série des mêmes couches, mais elle est un peu moins sensible que la seconde, et la surface d'argent commence à paraître attaquée après le lavage à l'hyposulfite; elle paraît laiteuse, ce qui nuit à la pureté de l'épreuve.

Si l'on soumet une plaque d'argent aux vapeurs d'iode, de manière à lui donner graduellement par zones horizontales toutes les teintes de la première couche et toutes les teintes de la seconde couche d'iode, et qu'après l'avoir impressionnée en entier à la lumière du jour, on expose

seulement une moitié verticale de la plaque pendant quelques minutes sous un verre rouge, de manière à ce que l'action du verre rouge puisse s'exercer sur la moitié de chacune des zones de diverses teintes des deux couches d'iodage, au sortir de la boîte à mercure on voit que le verre rouge a détruit l'effet de la lumière sur la seconde couche d'iode, et l'a continué sur la première. Le verre rouge a rétabli la moitié de la couche, plus sensible, au même point d'effet photogénique que celui de la couche moins sensible qui n'avait pas reçu l'action du verre rouge, et il a continué sur la couche moins sensible l'effet de la lumière du jour au même degré d'intensité que celui obtenu par l'accroissement de sensibilité de la seconde couche. De sorte que chaque moitié de la plaque a un effet égal et identique, dans tous les points, à celui de l'autre moitié; seulement à l'inverse l'une de l'autre. Mais il y a cela de remarquable, que la zone horizontale, précisément au milieu de la plaque, présente la même intensité d'effet photogénique dans toute sa longueur. Ainsi, il n'y a eu ni continuation, ni destruction sur l'espace où la couche d'iode a, par son épaisseur, la moyenne de sensibilité.

En mettant de côté la question de l'influence des différentes époques de l'année sur la destruction ou la continuation de l'effet de la lumière du jour par les rayons rouge et jaune, jusqu'à ce que nous ayons tous pu vérifier si les faits de M. Draper sont exacts, on ne peut pas toujours dire, en thèse générale, que les verres rouge et jaune soient doués de la propriété de continuer l'effet de la lumière sur les plaques d'*iodure d'argent*. Il est des cas où le contraire a lieu, suivant l'épaisseur de la couche d'iodure d'argent.

Puisque les vapeurs de l'atmosphère, de même que les verres colorés, rendent l'action de la lumière négative en absorbant certains rayons et en ne laissant passer que cer-

tains autres, il ne serait point étonnant que, de la réunion des vapeurs de l'atmosphère et des verres colorés, il résultât des effets contradictoires; que, lorsque la lumière a à traverser deux espèces de milieux absorbants, il se produisît un effet; et que lorsque l'atmosphère est pure et exempte de toute espèce de vapeurs, l'absorption des verres colorés seuls en produisît un tout contraire.

Suivant la position et l'épaisseur des vapeurs de l'atmosphère, tous les points de l'espace lumineux ne sont pas doués des mêmes propriétés photogéniques. Ainsi, souvent une plaque exposée à la lumière bleue du zénith perd la propriété de recevoir les vapeurs mercurielles, si on l'expose une seconde fois à la lumière horizontale du midi, lorsqu'il existe quelques vapeurs dans l'atmosphère, même sans qu'elles soient assez épaisses pour rendre le soleil décidément jaune. J'ai des épreuves sur lesquelles ce résultat curieux est manifeste. Une plaque exposée d'abord à la lumière bleue du zénith, et ensuite, après avoir été couverte d'une gravure, exposée à la lumière horizontale du midi, a produit une image négative.

L'existence possible de deux lumières antagonistes dans l'espace explique ces anomalies, qui font le désespoir des photographes, ces époques pendant lesquelles il est impossible d'obtenir une épreuve, quelle que soit la durée de l'exposition. On accuse la préparation des plaques, l'état des solutions accélératrices qu'on emploie, et, au bout du compte, il ne faut s'en prendre qu'à la lumière. Souvent on obtient autant d'effet pendant trente secondes que pendant cent vingt secondes; car il se peut qu'on ait d'abord un effet et qu'il soit ensuite détruit: ce qui doit arriver indubitablement, si, pendant l'exposition dans la chambre noire, des vapeurs sont venues colorer la lumière du soleil. Alors l'objet qui avait d'abord réfléchi de la lumière blanche, venant à ne réfléchir que de la lumière jaune,

cette dernière détruit l'effet produit par la première.

Mais si l'objet réfléchit en même temps la lumière bleue du zénith et la lumière jaune de l'horizon méridional, les deux lumières peuvent se neutraliser ou se détruire, et l'on n'obtient aucun effet photogénique. Tous les photographes auront dû remarquer que lorsque le ciel est tout à fait sans nuage, qu'il est particulièrement au zénith d'un bleu foncé, tandis que les vapeurs qui s'élèvent par la chaleur le colorent légèrement en jaune près de l'horizon; que, dans ces circonstances, l'exposition dans la chambre noire a besoin d'être extrêmement longue.

Ceci est sans doute l'explication de ces épreuves noires, sans force, que l'artiste de M. Lerebours obtint sur les Alpes, par un temps clair et sans nuages, malgré une exposition quatre ou cinq fois plus longue que l'expérience de l'opérateur ne lui faisait paraître nécessaire. Il était entouré de neige; le soleil brillait dans tout son éclat, le ciel était pur, d'un bleu très-foncé, pendant que l'horizon, étant chargé des vapeurs qui provenaient de la fonte des neiges et des glaciers, était sans doute teint en jaune.

L'artiste de M. Lerebours n'opérait à cette époque que sur des plaques simplement iodées : c'était en 1840; et ce fait viendrait confirmer la neutralisation de l'effet photogénique sur les plaques d'iodure d'argent par les rayons les moins réfrangibles, agissant concurremment avec la lumière blanche, suivant les observations de M. Draper.

Il serait intéressant que M. Lerebours vérifiât l'époque de l'année où son artiste opérait sur les Alpes; mais il se pourrait que, par l'élévation considérable de ces régions, l'opérateur se trouvât précisément dans les conditions atmosphériques qui peuvent se présenter sur des terrains moins élevés, pendant certains mois de l'année, en raison de l'épaisseur de la couche atmosphérique que le soleil a à traverser. On pourrait donc être, sur les Alpes, plus

généralement dans les conditions où l'on se trouve exceptionnellement, seulement pendant quelques mois de l'année, sur les terrains moins élevés.

Je ne finirai pas cette notice sans exprimer le vœu que M. Becquerel, M. Gaudin, MM. Foucault et Fizeau, ainsi que M. Draper, continuent leurs travaux, et que nous suspendions toute discussion jusqu'à ce que nous ayons, chacun, pu vérifier les faits dans toutes les circonstances possibles. Il ne s'agit plus que de faire quelques expériences pour décider la question. Nous sommes tous animés du désir d'arriver à la vérité, et les faits seuls doivent prononcer entre nous. Quel que soit le résultat, nous pourrons tous individuellement nous féliciter d'avoir contribué, par nos travaux séparés, à l'explication des phénomènes de la photographie et au progrès de cette nouvelle science.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	754,39	— 0,6		754,33	+ 1,3		754,72	+ 2,2		755,31	+ 0,4		+ 2,4	— 1,6	Couvert, brouillard..	S. S. E.
2	756,93	+ 0,1		757,04	+ 1,4		756,76	+ 1,8		758,34	+ 2,4		+ 2,5	— 1,6	Couvert......	S. S. E.
3	759,48	+ 3,6		759,00	+ 4,8		758,53	+ 5,2		758,88	+ 2,4		+ 5,7	+ 2,4	Couv., gr. humidité...	S. E.
4	759,33	— 2,0		758,77	+ 0,4		758,26	+ 1,6		757,28	— 1,0		+ 1,6	— 2,2	Beau	E. S. E.
5	755,43	— 2,6		753,55	+ 2,4		752,23	+ 4,5		751,67	+ 3,3		+ 4,5	— 3,4	Couvert..............	S. S. E.
6	747,84	+ 2.5		747,96	+ 3,5		749,17	+ 3,0		751,47	+ 1,6		+ 3,7	+ 1,4	Couvert........... ..	S. O.
7	•751,47	+ 1,3		749,69	+ 3,6		747,66	+ 3,0		747,29	+ 1,6		+ 3,5	+ 1,1	Très-nuageux........	S.
8	748.60	+ 1,6		747,78	+ 2,4		747,46	+ 2,6		748,85	+ 1,4		+ 2,6	+ 1,0	Couvert..............	S. S. E
9	754,00	— 2,6		754,33	— 3,2		755,55	— 2,8		758.49	— 4,8		— 2,1	— 4,8	Couvert.	N. E. fort.
10	760,59	— 4,3		760,45	— 3,7		760,88	— 3,9		762,46	— 5,5		— 3.7	— 5,8	Couvert..............	N.
11	765,17	— 5,0		765,10	— 4,5		765,09	— 4,4		767.24	— 4,8		— 4,4	— 6,5	Couvert	N.
12	767,73	— 4,5		766,66	— 2,5		765,42	+ 0.1		764,50	+ 1.1		+ 1,0	— 6.8	Nuageux....	N. N. E.
13	761,68	+ 6,0		761,39	+ 6,2		761,60	+ 5,7		762.88	+ 3,2		+ 6,2	+ 0,8	Couvert..............	N. fort.
14	762,84	+ 1,2		761,61	+ 2,5		760,36	+ 1,5		759,44	— 1,0		+ 2,5	— 0,1	Couvert..	N.
15	757,21	— 2.9		755,90	— 0,5		755,35	+ 0.1		755,92	+ 1,7		+ 2,1	— 4,1	Couv., flocons de neige	S. E.
16	756,90	+ 0,3		756,49	+ 1,7		755,73	+ 2,2		756,01	— 1,1		+ 2,8	— 1.1	Couvert.	N. O.
17	754.76	— 0,8		753,31	+ 1,0		751,60	+ 1,3		748.21	+ 1.3		+ 1,6	— 3,5	Couvert..............	S. E.
18	746,10	+ 1.0		746,34	+ 2,5		746,31	+ 2,8		745,18	+ 0,1		+ 3,1	+ 0,5	Très-nuageux.........	S. S. O.
19	740,86	— 0,6		741,03	+ 0,1		741,91	— 0,4		745.21	— 3.0		+ 0,4	— 1,3	Nuageux..............	E.
20	750,41	— 4,8		751,70	— 4,6		751,51	— 4,4		753,68	— 4,7		— 4.4	— 4,9	Couvert....	N. E.
21	756,67	— 6,0		756,73	— 6,5		756,88	— 6,0		757,63	— 5,0		— 5,0	— 6,7	Couvert..............	N. E.
22	758,03	— 4,8		757,59	— 4,8		757,06	— 3.6		756,86	— 5.2		— 4,7	— 6,6	Couvert..............	N. E.
23	759.39	— 4,5		759,21	— 3,8		760,04	— 3,0		761.19	— 3.1		— 3,0	— 5,6	Couvert..............	N. E.
24	761,65	— 2,2		761,58	— 1,6		761.06	— 0,7		761.18	— 0,8		— 0,7	— 2,9	Couvert..............	N. E. fort.
25	762,05	— 3,3		761,39	— 2,8		759,96	— 2,8		758,97	— 5,0		— 2,4	— 2,8	Couvert.........	N. E fort.
26	757,80	— 6,2		757,71	— 3,0		757,54	— 1,6		757.51	— 4,8		— 1,6	— 6,5	Beau...	E.
27	755,68	— 7,3		753,92	— 5,4		754,04	— 4,8		753,47	— 6.0		— 4,1	— 7,9	Beau.................	E. N. E.
28	752,98	— 8,3		753,41	— 3,8		753,67	— 2.0		754,47	— 2,0		— 1,8	— 9,7	Couvert..............	E.
29	757,02	+ 3,2		757,36	+ 6.0		757,44	+ 5,2		758,34	+ 4,4		+ 6,0	— 3,3	Très-nuageux.........	S. E.
30	753,52	+ 5,0		752,35	+ 6.8		750,02	+ 6,7		747,83	+ 5,9		+ 7,6	+ 1,7	Très-nuageux.........	S.
31	740,58	+ 6,9		739,03	+ 8,8		737,14	+ 7,7		735,61	+ 7,3		+ 8,9	+ 5,0	Couvert..............	S.
1	754.81	— 0.3		754,29	+ 1,3		754,12	+ 1,7		755,00	+ 0.2		+ 2,1	— 1,4	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756.34	— 1.0		755,93	+ 0,2		755,49	+ 0,5		755,83	— 0,7		+ 1,0	— 2,7	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,687
3	755,94	— 2,5		755,48	— 0,9		754,99	— 0.6		754,82	— 1.3		— 0,1	— 4.1	... Moy. du 21 au 31	Terr. 2,360
	753,70	— 1,3		755,25	+ 0,1		754,87	+ 0,5		755,19	— 0,6		+ 1,0	— 3,0	... Moyenne du mois......	— 1°,0

MÉMOIRE SUR LE RAYONNEMENT DE LA CHALEUR;

PAR MM. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Lorsqu'on cherche à étudier d'une manière complète, soit au point de vue expérimental, soit au point de vue théorique, la question des échanges de chaleur entre les corps, il faut avoir un certain nombre d'éléments fondamentaux. Il faut savoir comment la quantité de chaleur émise par une surface de grandeur déterminée dépend de sa température, de sa nature propre, de son état, de la direction de l'émission; il faut, de plus, connaître les pouvoirs réflecteurs des corps en présence, et apprécier aussi exactement que possible l'influence de la diffusion signalée par M. Melloni, mais qu'on n'a jamais, jusqu'à ce jour, introduite dans la solution des questions de l'équilibre et du mouvement de la chaleur rayonnante.

La science possédait sans doute sur ces points des données importantes dues aux savantes recherches expérimentales de Leslie, de MM. Dulong et Petit, de M. Melloni, et aux travaux théoriques de Fourier et de M. Poisson. Néanmoins, après l'étude de ces travaux et leur discussion attentive, nous avons cru qu'il pouvait n'être pas inutile de reprendre successivement chacune de ces questions : c'est ce que nous avons essayé de faire dans une série de recherches que nous nous proposons de coordonner dans ce Mémoire, et dont nous appliquerons les résultats à la solution des cas les plus ordinaires et les plus pratiques du problème des échanges de chaleur.

Des variations de l'émission avec la température.

On peut chercher à résoudre la première question, c'est-à-dire à déterminer la loi qui lie l'émission aux variations de température, par deux méthodes différentes. Dans l'une,

on s'adresse à un phénomène très-complexe, le refroidissement éprouvé par un thermomètre dans un gaz : les observations ne donnent alors que des variations de température. Quant à l'émission ou à la perte par rayonnement correspondante, comme elle est toujours compliquée des effets produits par la présence et les mouvements de l'air, on ne peut l'obtenir qu'en admettant un certain nombre d'hypothèses sur lesquelles nous reviendrons bientôt. Dans l'autre, on observerait directement les effets produits sur un thermoscope par une source de chaleur prise successivement à des températures différentes, mais placée toujours à une distance assez grande pour que l'air qui s'échauffe contre sa surface ne puisse jamais venir toucher celle du thermoscope. Les indications de celui-ci dépendraient alors de son rayonnement propre, de ceux de la source et de l'enceinte, et pourraient servir à en faire trouver la loi.

La méthode du refroidissement, seule employée jusqu'à ce jour, semblait avoir conduit MM. Dulong et Petit à des résultats définitifs. D'après eux, la vitesse de refroidissement d'un thermomètre dans un gaz plus ou moins raréfié peut être représentée par la somme de deux termes, fonctions de la température du thermomètre, et dont l'un, proportionnel à une certaine puissance de la pression, s'annule avec elle et mesure tout l'effet produit par le gaz ; tandis que l'autre, indépendant de la pression, exprime la perte de chaleur que, dans les mêmes circonstances, le thermomètre éprouverait dans un vide absolu. La connaissance exacte de la forme de ce second terme conduit immédiatement à celle de la loi du rayonnement ; et, comme il ressort du travail que nous citons un ensemble de règles qui le déterminent complétement, le problème semblait résolu.

Mais, dans une série de recherches entreprises dans le but de vérifier les lois trouvées par MM. Dulong et Petit, et de chercher si elles sont encore vraies dans des circonstances très-différentes de celles où ils s'étaient placés pour

les établir, nous avons cru reconnaître que la rigueur de la méthode qui, d'après eux, conduit à la séparation des effets de l'air et du rayonnement, est plus apparente que réelle. C'est ce que nous allons chercher à rendre évident sans revenir sur des remarques déjà faites, relativement à l'arbitraire que cette méthode laisse dans la détermination des constantes.

MM. Dulong et Petit ne sont pas aussi explicites qu'on pourrait le désirer dans l'exposition de la marche qu'ils ont réellement suivie pour calculer la grandeur absolue de l'effet de l'air. Mais voici la seule manière dont il soit possible, il nous semble, d'interpréter ce qu'ils disent dans leur Mémoire (*Journal de l'École Polytechnique*, t. XI, p. 251). Ils observaient, pour un même excès de température, le refroidissement d'un même thermomètre sous différentes pressions, $0^m,720$, $0^m,360$, $0^m,180$, $0^m,090$, ϖ; constataient que les différences des vitesses totales pouvaient être représentées par des expressions de la forme $n(0^m,720^{0,45} - \varpi^{0,45})$, $n(0^m,360^{0,45} - \varpi^{0,45})$, etc., et ils en concluaient que la véritable valeur de l'effet de l'air sous une pression quelconque, p, est $np^{0,45}$. Enfin, comme vérification, ils montraient que les valeurs des vitesses dues au seul rayonnement, déduites, dans cette hypothèse, d'expériences faites à une même température, sous diverses pressions, s'accordaient sensiblement entre elles. Mais il est évident que cet accord subsisterait encore si l'effet réel de l'air, au lieu d'avoir pour expression $np^{0,45}$, était représenté par $np^{0,45} + f(p)$, $f(p)$ étant une fonction de la pression s'annulant avec p, et devenant à peu près constante pour toute valeur de p, supérieure à une certaine limite λ qui, dans les expériences rapportées par MM. Dulong et Petit, aurait dû être inférieure à ϖ. Cette limite pourrait d'ailleurs varier avec les circonstances de l'expérience, la grandeur de l'enceinte, la nature du gaz; mais, quelle que fût sa valeur, le rayonnement calculé par la méthode de

MM. Dulong et Petit serait trop grand d'une quantité égale à $f(\lambda)$, et l'on n'aurait aucun moyen d'apprécier même une limite de l'erreur.

Ces observations peuvent être présentées sous une autre forme.

Concevons que la courbe AB, *Pl. II, fig.* 1, représente les vitesses totales de refroidissement d'un même thermomètre observées à une même température, et sous différentes pressions comprises entre $0^m,045$ et $0^m,720$. La seule chose qui résulte des nombres cités par MM. Dulong et Petit, c'est qu'elle se représente bien par l'expression $k+np^{0,45}$, k étant une constante; et ils admettent gratuitement que les vitesses relatives aux pressions inférieures à $0^m,045$ seront toujours représentées par cette formule, même lorsque p prendra la valeur 0. Dès lors, k est pour eux l'effet du rayonnement. Mais une formule d'interpolation ne représente sûrement un phénomène qu'entre les points pour lesquels elle a été construite, et nulle part, dans le travail cité, on ne voit rapportées d'observations faites sous de fort basses pressions. Enfin, de très-nombreuses expériences de refroidissement dans l'air nous ont prouvé que les courbes qui représentent pour une même température les vitesses totales relatives à différentes pressions offrent toujours un point d'inflexion (1). Ce point se déplace, il est vrai, quand on change les grandeurs relatives de l'enceinte et du thermomètre; mais, par cela seul que son existence est constante, on ne peut regarder la courbe qui serait la représentation vraie du phénomène, comme se confondant dans toute son étendue avec celle qui est donnée par la formule

$$y = k + np^{0,45}.$$

Dès lors, de ce qu'en faisant $p = 0$ dans cette équation, on trouve $y = k = 0\mathrm{X}$, il n'en résulte en aucune façon que cette ordonnée représente le rayonnement dans le vide.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 384 et suiv.

d'une manière satisfaisante la constance des résultats obtenus sous une même pression.

Une seule objection peut, à la rigueur, se présenter. Le refroidissement étant un peu plus rapide dans l'air que dans l'acide carbonique, on doit se demander si l'accroissement de vitesse observé dans ce dernier gaz, sous de très-basses pressions, ne tiendrait pas au mélange d'une petite quantité d'air injecté dans l'appareil par le jeu même des pistons. La chose est en soi peu probable, car un accident de ce genre, irrégulier de sa nature, aurait dû rendre les expériences discordantes. De plus, nous opérions avec une excellente machine pneumatique, et nous prenions tous les soins qu'on imagine facilement pour rendre impossible l'effet que nous redoutions.

Enfin, les expériences ont été répétées; les mêmes résultats ont été obtenus par une méthode différente contre laquelle on ne peut élever aucune difficulté.

L'enceinte cylindrique dans laquelle on opérait pouvait, à l'aide d'un tuyau long et étroit, être mise en communication, à une époque quelconque de l'expérience, avec un grand ballon que l'on avait primitivement rempli d'acide carbonique, puis vidé jusqu'à 3 millimètres environ. On commençait par faire refroidir le thermomètre sous une pression de 12 millimètres. Après s'être assuré, par une vingtaine de minutes d'observation, que la marche du refroidissement était parfaitement identique à celle d'une expérience antérieure faite tout entière sous la pression de 12 millimètres, on amenait la pression à 4 millimètres, en ouvrant, pendant quelques secondes seulement, un robinet qui permettait au gaz du cylindre de se précipiter dans le ballon. Après quelques minutes d'interruption, pendant lesquelles l'équilibre intérieur se rétablissait, on continuait la série des observations, et l'accélération se manifestait comme à l'ordinaire.

Tableau du temps mis par le thermomètre à passer du trait 670 au trait 570, dans l'acide carbonique sous diverses pressions.

Pressions......	$0^m,035$	$0^m,012$	$0^m,004$
Temps........	$19^m\,42^s$	$19^m\,38^s$	$17^m,59^s$

Expériences dans le protoxyde d'azote.

Les densités du protoxyde d'azote et de l'acide carbonique sont les mêmes; leurs chaleurs spécifiques diffèrent peu. Cette similitude dans les propriétés physiques se retrouve dans les pouvoirs refroidissants; celui du protoxyde d'azote ne surpasse que très-peu celui de l'acide carbonique. Comme ce dernier, il demeure constant quand la pression décroît de 35 millimètres à 12 millimètres: et si on la réduit à 4 millimètres, il éprouve un accroissement assez notable pour qu'on n'en puisse pas contester la réalité. Il est d'environ $\frac{1}{24}$.

Expériences faites dans un mélange d'air et d'hydrogène.

Dans un mélange à volumes égaux d'air et d'hydrogène soumis à une pression totale de 60 millimètres, le refroidissement est beaucoup moins rapide que dans l'hydrogène seul à 30 millimètres; en sorte que l'air surajouté diminue l'action refroidissante de l'hydrogène, au lieu de l'accroître de l'effet qu'isolément il serait capable de produire. En mélangeant 1 volume d'hydrogène avec 7 volumes d'air, on a obtenu une réduction de vitesse encore plus considérable.

Ces résultats sont, il nous semble, de nature à établir que, dans de pareils mélanges, les gaz s'influencent réciproquement, modifient mutuellement leur mobilité, de telle sorte que l'effet total n'est pas la somme des effets que chaque gaz produirait si on l'employait seul à la pression qu'il supporte dans le mélange.

Nous ne chercherons pas à donner une explication complète des faits que nous venons de rapporter; nous ferons

remarquer seulement que le pouvoir refroidissant d'un gaz dépend de sa densité et de sa mobilité. Ces deux éléments varient en sens inverse quand on change la pression, et l'on conçoit que les effets de ces variations contraires puissent tantôt s'équilibrer, tantôt se surpasser dans un sens ou dans l'autre.

Dans tous les cas, on voit que ces nouvelles expériences confirment complétement les résultats que nous avions obtenus dans l'air, et que non-seulement dans toutes les enceintes, mais aussi dans tous les gaz, la courbe des vitesses totales présente des inflexions simples ou multiples inconciliables avec la loi de MM. Dulong et Petit. On voit, de plus, combien on serait éloigné de la vérité, si, dans le calcul d'expériences de refroidissement faites dans l'hydrogène, on regardait la perte de chaleur observée sous la pression $0^m,004$, comme peu différente de celle qui aurait lieu dans le vide, puisque dans l'hydrogène, sous cette pression, le thermomètre peut se refroidir plus vite que dans l'air, sous la pression atmosphérique. Par suite, enfin, on conçoit que regarder comme très-voisin de l'effet qu'on observerait dans le vide celui qu'on observe dans l'air sous une pression de quelques millimètres, est une hypothèse entièrement gratuite; et cette hypothèse est pourtant celle que l'on admettrait si l'on regardait comme vitesses dues à l'air, sous les pressions $0^m,720$, $0^m,360$, $0^m,180$, les différences des vitesses observées sous $0^m,720$ et $0^m,003$, sous $0^m,180$ et $0^m,003$, etc.

Toutes les incertitudes sur l'appréciation de l'effet de l'air se reportent nécessairement sur celle du rayonnement, et leur influence peut devenir assez grande quand l'émission est faible pour ne plus laisser aucune signification physique au coefficient du terme indépendant de la pression dans l'expression générale de la vitesse de refroidissement des corps de cette nature. Aussi ne croyons-nous pas qu'il soit actuellement possible de déduire la loi de leur

rayonnement du seul calcul d'expériences de refroidissement; nous pensons, au contraire, qu'on pourra y arriver plus sûrement par la méthode directe indiquée au commencement de ce chapitre. Cette méthode est générale; nous l'avons surtout employée pour chercher comment varient, avec la différence de leurs températures, les échanges de chaleur entre deux corps noircis placés dans une enceinte à température constante. Nous avons aussi fait quelques expériences en prenant une source de chaleur à surface vitrée ou métallique; mais, dans ces deux derniers cas, nos expériences n'ont pas embrassé une très-grande étendue de l'échelle des températures : nous espérons être bientôt en mesure de combler cette lacune.

Voici, du reste, l'exposition complète de la marche que nous avons suivie et des résultats obtenus.

Supposons que, dans une enceinte vide d'air, de pouvoir émissif absolu, entretenue à une température t, on introduise une source de chaleur noircie à une température T, et un thermomètre également noirci. Sous l'action de la source, le thermomètre atteindra une certaine température stationnaire θ, qu'il s'agit de calculer. Pour cela, soit $f\theta$ la quantité de chaleur qu'il émet alors dans un temps très-court; la perte qu'il éprouvera dans son échange avec l'enceinte sera $A(f\theta - ft)$, A étant un coefficient variable avec l'étendue de la surface du thermomètre, et aussi avec la grandeur et la position de la source. Ce qu'il gagne dans le même temps, par suite de l'action de la source sur lui, est $B(fT - f\theta)$, la constante B dépendant, comme A, de l'étendue des surfaces du thermomètre et de la source, et de leurs distances réciproques. Puisque l'équilibre a lieu, la perte est égale au gain. On a donc

$$B(fT - f\theta) = A(f\theta - ft),$$

ou bien, en ajoutant aux deux membres $B(f\theta - ft)$

$$B(fT - ft) = (A + B)(f\theta - ft),$$

ou simplement

$$B(fT - ft) = A'(\theta - t),$$

si $\theta - t$ est suffisamment petit.

Dans ce cas des petites valeurs de $\theta - t$, les échanges de chaleur peuvent avoir lieu dans l'air, et le thermomètre peut être remplacé par un appareil thermo-électrique, sans que la forme de l'équation d'équilibre soit changée; seulement alors le coefficient A'', par lequel on doit remplacer A', dépend du contact de l'air et de la conductibilité intérieure de la pile. On voit donc que, dans tous les cas possibles, $\theta - t$ croît proportionnellement à $fT - ft$. Or les variations de $\theta - t$ s'observent toujours facilement, et, dans les appareils thermo-électriques en particulier, elles se traduisent en déviations galvanométriques (1). C'est à l'observation de déviations de cette espèce que nous avons toujours eu recours dans nos expériences; mais, comme on le conçoit, nous n'avons pas cherché à comparer, la position de la source restant constante, les effets produits sur la pile pour les valeurs extrêmes des excès de température : une pareille comparaison n'eût offert aucune sûreté, parce que

(1) Pour l'appareil dont nous nous servions, nous nous étions assurés que les déviations de l'aiguille restaient jusqu'à 30 degrés proportionnelles à $\theta - t$; et voici comment : Nous avons, suivant l'usage, admis cette proportionnalité pour les très-petites déviations jusqu'à 12 degrés par exemple. Cela posé, si, sous l'action d'une source maintenue à distance constante, mais portée successivement à des températures différentes T_1 et T_2, nous avions des déviations 6 et 12, nous en pouvions conclure que $fT_2 - ft$ était double de $fT_1 - ft$.

Si ensuite nous placions la source à une distance telle, qu'à la température T_1 elle produisît une déviation 12; en la portant à T_2, nous étions sûrs que $fT_2 - ft$ était double de $fT_1 - ft$, et, par suite, que l'excès de température de la première face sur l'autre était double de celui qui correspondait à la déviation 12. Or toujours nous observions alors une déviation 24.

Des vérifications de ce genre ont été faites jusqu'aux déviations de 30, et elles prouvent complétement ce qu'il s'agissait d'établir.

On voit, du reste, que cette méthode de graduation est directe et facile, et qu'elle est encore applicable lorsqu'une dissymétrie dans l'action des fils à droite et à gauche du zéro rend impossible l'emploi de celle qui se trouve indiquée dans le Mémoire de M. Melloni. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LIII, page 23.)

les premières déviations eussent été beaucoup trop faibles, si les dernières avaient conservé une grandeur admissible. Nous cherchions ordinairement le rapport des déviations produites à même distance par la source, à deux ou trois températures différentes, en nous arrangeant de manière à pouvoir compter sûrement sur elles; puis, changeant la distance, nous recommencions la même série d'opérations pour d'autres températures. Si les valeurs numériques de ces rapports avaient toujours coïncidé avec celles que prend, pour les mêmes températures, l'expression $\frac{k(a^{T-t}-1)}{k(a^{T'-t}-1)}$ lorsqu'on y conserve à a la valeur 1,0077, on aurait, par cela même, $\frac{a^{T-t}-1}{a^{T'-t}-1} = \frac{F(T)-f(t)}{F(T')-f(t)}$, et, par conséquent, la formule de MM. Dulong et Petit serait confirmée, puisque, d'après eux, $fT - ft = a^t(a^{T-t}-1)$. Mais nous n'avons jamais obtenu ces vérifications d'une manière satisfaisante; et, pour représenter exactement nos expériences, nous avons dû adopter la formule empirique

$$R = \frac{a^{\theta + \alpha\theta^2 - \beta\theta^3} - 1}{a^{\theta_1 + \alpha\theta_1^2 - \beta\theta_1^3} - 1},$$

dans laquelle

$$a = 1{,}009, \quad \theta = T - t, \quad \theta_1 = T_1 - t, \quad \alpha = \frac{1}{7028}, \quad \beta = \frac{\alpha}{100}.$$

Nous ferons remarquer, toutefois, qu'entre 0 degré et 200 degrés, les nombres donnés par cette formule diffèrent très-peu de ceux qui seraient donnés par l'expression plus simple $R = \frac{1{,}009^{\theta}-1}{1{,}009^{\theta_1}-1}$.

Les tableaux suivants contiennent en regard les nombres donnés par nos expériences et ceux que fournissent les formules dont il vient d'être question. Le premier est relatif aux effets produits par une source à surface noircie.

Excès de température.	Déviations observées. Impulsions.	2e maxim.	Rapport des déviations observées	Rapport calculé par la formule $R = \frac{1,0077^{\theta'} - 1}{1,0077^{\theta} - 1}$.	Rapport calculé par la formule $R = \frac{1,00902^{\theta'} + \alpha\theta'^2 - \beta\theta}{1,00902^{\theta} + \alpha\theta^2 - \beta\theta^2}$.
43°,1	10,9	9,8	2,87	2,75	2,865
95,5	31,4	28,3			
56,3	14,8	13,6	2,035	1,98	2,04
95,0	30,1	27,8			
104,0	16,0	13,45	2,11	2,06	2,10
163,2	34,0	28,4			
163,6	16,6	13,6	1,98	2,04	2,01
236,0	32,7	27,1			
250,3	10,9	"	2,02	2,30	2,02
352,4	22,0	"			
255,2	15,56	"	1,91	2,20	1,88
347,7	29,75	"			
253,2	"	15,2	1,84	2,14	1,84
342,0	"	27,95			
Tableau n° II. — *Source vitrée.*					
24,1	14,95	12,7	2,01	1,966	2,0
43,8	30,3	25,3			
30,1	11,0	9,5	1,52	1,496	1,51
42,8	16,8	14,5			
30,1	11,0	9,5	2,00	1,98	2,01
54,1	21,8	19,3			
49,6	16,65	14,2	2,07	1,99	2,04
84,9	34,8	29,1			
96,5	12,64	10,86	2,57	2,50	2,58
172,0	32,6	27,9			
Tableau n° III. — *Sources métalliques.*					
1°. *Platine.*					
56,3	12,24	10,43	2,07	2,0	2,06
95,8	25,45	21,60			
2°. *Argent.*					
109,9	"	10,1	2,14	2,02	2,09
170,0	"	21,7			
165,0	13,15	11,0	1,76	1,76	1,76
222,0	23,00	19,5			

Les déviations citées dans ces tableaux sont des moyennes entre un grand nombre de déterminations concordantes, alternées de manière à se mettre en garde contre toutes les variations possibles dans l'état des surfaces.

Dans les expériences qui les ont fournies, on prenait souvent pour source de chaleur des vases de verre ou de cuivre, pleins d'eau ou d'huile convenablement chauffée, et dont les parois pouvaient être noircies ou couvertes d'un métal quelconque. A l'aide d'écrans à diaphragme, on en circonscrivait la portion qui devait rayonner vers la pile; et quand la température du liquide intérieur dépassait 160 degrés, on les maintenait pendant l'expérience sur un fourneau en activité. Toutes les précautions étaient prises pour empêcher le rayonnement direct de ce dernier de venir troubler les résultats, et l'on s'est assuré qu'elles avaient atteint leur but; car, en faisant des séries d'expériences comparatives entre 117 et 177 degrés, tantôt avec et tantôt sans addition de fourneau, on a obtenu, non-seulement les mêmes rapports, mais encore des déviations absolues sensiblement égales.

Au-dessus de 230 degrés, la source de chaleur était un vase de fonte contenant environ 50 kilogrammes d'alliage de plomb et d'étain; on pouvait régler à volonté le tirage du fourneau sur lequel il était placé, et les observations étaient faites lorsque la température voisine d'un maximum conservait la même valeur pendant un temps suffisamment long. Le fourneau était complétement masqué par un mur de briques, et la pile, éloignée de plus de $1^{m},30$ et entourée de nombreux écrans, ne pouvait recevoir de rayons calorifiques que d'une portion bien circonscrite de la paroi antérieure du vase.

La température, rendue aussi uniforme que possible par une continuelle agitation, était donnée par un thermomètre à air dont le réservoir sphérique de $212^{cc},5$ de capacité était maintenu au milieu du métal en fusion. La masse

d'air intérieur est restée constante dans toutes les expériences, et dans chaque cas l'on avait seulement à déterminer des hauteurs de colonnes de mercure.

D'après ces dispositions, on voit que l'on mesurait la température du liquide intérieur : celle de la couche extrême de la paroi rayonnante lui est sans doute inférieure ; mais il n'existe aucun moyen d'estimer la différence. Seulement, il est à croire qu'on la rend aussi faible que possible, en opérant sur de grandes masses liquides et prenant des parois minces et conductrices. Enfin, il est aisé de s'assurer que, si l'on voulait expliquer par des incertitudes sur les valeurs de θ et θ' l'impossibilité où l'on est de représenter par la formule

$$R = \frac{1,009^{\theta'} - 1}{1,009^{\theta} - 1}$$

les rapports des déviations observées à 250 et 350 degrés d'excès, il faudrait admettre sur les températures absolues des erreurs telles, que la différence $\theta' - \theta$ fût trop grande de 30 degrés, et de pareilles erreurs paraissent impossibles.

Détermination des pouvoirs émissifs.

Leslie paraît être le premier physicien qui ait déterminé les pouvoirs émissifs des corps. Il admettait que, si l'on tourne successivement vers un réflecteur sphérique les diverses faces d'un cube plein d'eau bouillante, les excès stationnaires de la boule d'un thermomètre différentiel placé au foyer du miroir sont proportionnels aux quantités de chaleur émises vers ce miroir par les différentes faces du cube, et, par conséquent, aussi aux pouvoirs émissifs des substances qui les recouvrent.

Dans un Mémoire lu à l'Académie des Sciences, le 12 janvier 1835, M. Melloni a montré qu'on pouvait substituer avantageusement à l'appareil précédent l'appareil thermo-électrique dont il avait déjà tant de fois mis à profit l'extrême sensibilité. Les nombres cités dans l'extrait de ce Mémoire

inséré dans l'*Institut*, n° 89, p. 22, ne diffèrent pas de ceux qui sont cités par Leslie, et admis jusqu'à ce jour sans contestation dans tous les ouvrages de physique (1). Le pouvoir émissif du noir de fumée étant désigné par 100, celui du verre serait 90; ceux de l'or, de l'argent, du cuivre et, en général, des métaux, seraient représentés par 12; ou bien encore le rapport des pouvoirs émissifs de l'argent et du noir de fumée serait $\frac{1}{8,3}$; celui des pouvoirs émissifs de l'argent et du verre, $\frac{1}{7,5}$.

MM. Petit et Dulong, dans leurs expériences sur les lois du refroidissement, ont trouvé pour ce dernier rapport, $\frac{1}{5,707}$. Ils expliquent cette différence assez notable entre les deux résultats, par une différence dans le poli des surfaces métalliques employées. Leur méthode est, il est vrai, différente, puisqu'ils prennent pour rapport des pouvoirs émissifs de deux substances, le rapport des vitesses de refroidissement dans le vide d'un même thermomètre successivement revêtu de ces deux substances; mais ils admettent qu'elles doivent conduire aux mêmes résultats. En effet, si l'on pouvait réellement observer dans le vide, ou mieux séparer sûrement l'effet de l'air de celui du rayonnement, il semble que ces deux procédés devraient nécessairement s'accorder. Dans la première partie de ce Mémoire, et dans un travail inséré dans les *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, tome XVI, pages 337 et suiv., nous avons cherché à faire ressortir toutes les difficultés dont on est entouré quand on cherche à appliquer la méthode du refroidissement, et combien il est difficile, sinon impossible de séparer, avec quelque précision, l'effet du rayonnement de celui de l'air, même en admettant le principe fondamental

(1) Il paraît néanmoins que ces nombres n'étaient pas considérés par le savant physicien italien comme définitifs. Ils n'ont pas été reproduits dans ses Mémoires imprimés, et c'est dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXII, pages 142 et 143, qu'il faut aller chercher son opinion sur ce sujet.

sur lequel elle repose, à savoir que la vitesse totale est la somme des vitesses dues au rayonnement et au contact de l'air. L'influence de la tige, les corrections très-nombreuses, très-diverses et toutes un peu incertaines que les vitesses observées doivent subir, et enfin la facilité malheureuse avec laquelle on peut rejeter sur l'action de l'air ce qu'on enlève au rayonnement, et réciproquement, sont autant de causes d'erreur très-graves dont il paraît impossible de se préserver. Les nombres obtenus pour les valeurs des pouvoirs émissifs varient beaucoup avec chacune de ces circonstances, et c'est sans doute pour cette raison qu'une des expériences de MM. Dulong et Petit donne 2,7 environ au lieu de 5,707, pour le rapport des pouvoirs émissifs du verre et de l'argent.

Nous avons pensé qu'une détermination nouvelle du pouvoir émissif des métaux par la méthode des appareils différentiels pourrait nous éclairer sur ce sujet, et nous avons eu recours à la pile thermo-électrique dont M. Melloni a fait un si heureux usage dans ses belles recherches sur les propriétés de la chaleur rayonnante. Les premiers essais nous firent éprouver une singulière surprise.

D'après les nombres généralement admis, et que nous avons cités plus haut, en présentant successivement à la pile la face noircie et la face argentée d'une même source de chaleur, on doit, si dans le premier cas la déviation est, par exemple, 33, avoir 4 ou 5 pour déviation dans le second. Or, non-seulement il n'en fut pas ainsi, mais c'est à peine si l'aiguille parut alors se déplacer d'une division. Quand la face noircie chassait l'aiguille à 60 degrés, l'impulsion initiale n'était guère, avec l'argent, que de deux divisions. Nous fûmes ainsi conduits à penser que le pouvoir émissif de ce métal était beaucoup plus faible qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici. Il devint en même temps évident pour nous que ce procédé ne pouvait donner, avec aucune précision, le rapport cherché. En effet, quand la déviation

donnée par le noir de fumée n'est pas trop grande, celle que donne la face argentée est presque inappréciable. Quand, au contraire, celle-ci est suffisante pour être mesurée avec quelque exactitude, la seconde est tellement grande, qu'on ne sait en aucune façon ce que signifie cette indication. Pour éluder la difficulté, nous avons pensé que le procédé le plus simple consisterait à réduire, dans une certaine proportion parfaitement déterminée, l'effet produit par la surface noircie, et à lui comparer l'action totale de la surface métallique. De là deux méthodes que nous allons successivement faire connaître.

Première méthode.

Lorsqu'un appareil thermo-électrique reçoit le rayonnement d'une surface entretenue à une température constante, la grandeur de la déviation galvanométrique dépend, toutes choses égales d'ailleurs, de l'étendue de cette snrface. Il suffit donc, pour la faire varier dans des proportions que l'expérience pourra faire connaître, d'interposer entre la source et la pile un écran muni d'un diaphragme à ouvertures variables, qui pourront être employées successivement à délimiter le faisceau incident.

Que l'on cherche donc, par expérience, dans quelle proportion se trouve réduite la déviation du galvanomètre, lorsque l'on substitue à la grande ouverture de l'écran une autre d'un diamètre n fois plus petit. Cette proportion étant connue et égale à m, si l'on s'arrange de manière que la déviation observée lorsque la surface noircie rayonne à travers la petite ouverture soit égale à d, elle serait $d \times m$, si au même instant on employait la grande ouverture, et si la déviation restait toujours proportionnelle aux intensités des courants, la comparaison de cette déviation calculée, avec celle que l'on obtient directement par le rayonnement de la face métallique, donnera le rapport des pouvoirs émissifs.

Voici les résultats de trois séries d'expériences :

Dans la première, la valeur de m était 7,6; la déviation produite par la face noircie rayonnant à 120 degrés à travers la petite ouverture, était 31,4 : ce qui donne 238,64 pour la valeur calculée de la déviation qui eût été produite si la source avait agi à travers la grande ouverture.

On trouvera dans la deuxième colonne du tableau suivant les déviations produites par le rayonnement de différentes substances métalliques à travers cette dernière ouverture. La première colonne contient les noms de ces substances; la troisième, leurs pouvoirs émissifs :

Noms des substances.	Déviation moyenne.	Rapport des pouvoirs émissifs à celui du noir de fumée.
Argent vierge sortant du laminoir.....	7,25	$\frac{7,25}{238,64} = 0,03$
Argent mat chimiquement déposé sur cuivre..............................	12,8	$\frac{12,8}{238,64} = 0,536$
Platine sortant du laminoir..........	26,0	0,108

Dans la deuxième série, la valeur de m était encore 7,6; la déviation produite par la face noircie à travers la petite ouverture était, moyennement, 29,85 : ce qui donne 226,86 pour la valeur calculée de la déviation qui eût été produite à travers la grande ouverture à 120 degrés.

On a obtenu les résultats suivants :

Noms des substances.	Déviation moyenne.	Pouvoirs émissifs rapportés au noir de fumée.
Argent pur bruni......	5,77	0,025
Le même, longtemps chauffé.........	6,25	0,0275
Argent chimiquement déposé, puis bruni.	5,1	0,0225
Platine bruni...................	21,55	0,095

Dans la troisième série, la valeur de m était 7,67, et l'effet normal du noir, calculé comme on l'a dit plus haut, 230,8 à 120 degrés.

Noms des substances.	Déviation moyenne.	Pouvoirs émissifs rapportés au noir de fumée.
Or en feuilles........................	9,9	0,0428
Cuivre en lames.......................	11,5	0,049

La valeur que les expériences précédentes assignent au

rapport des pouvoirs émissifs du noir de fumée et de l'argent étant fort différente de ce que l'on admet généralement, il convient d'exposer, avec quelques détails, de quelle manière nous avons opéré, afin qu'on puisse juger du degré de confiance qu'on doit accorder à nos résultats.

Nous avons employé successivement, comme sources de chaleur, trois vases différents qui, pendant les expériences, étaient maintenus, pleins d'huile, à une température plus ou moins élevée. L'un, cylindrique, d'environ 10 litres de capacité, était couvert, sur l'une de ses moitiés, d'une épaisse couche de noir de fumée; sur l'autre, de minces feuilles du métal dont on voulait étudier le pouvoir émissif. Ces feuilles, surtout après un premier échauffement, acquéraient une grande adhérence, et formaient une surface bien brillante. Les deux autres vases étaient cubiques : le plus grand avait 14 litres de capacité, l'une de ses faces était en plaqué d'argent; les autres, en cuivre ou en ferblanc, pouvaient être recouvertes de différentes substances. Le second cube, de capacité très-peu inférieure, avait une face en platine pur, et l'autre en argent vierge.

Les observations se faisaient de la manière suivante : On commençait par échauffer le vase dans une pièce voisine de celle où était placé l'appareil thermoscopique, soit en le plaçant directement sur le feu, soit, et mieux, en le remplissant d'huile chauffée d'avance. Lorsqu'on était arrivé au point où l'on voulait faire l'observation, on déterminait avec soin la température à l'aide d'un bon thermomètre placé au milieu de la masse liquide que l'on maintenait dans un état de continuelle agitation. Le vase était alors porté en regard de la pile, et placé dans une position, toujours la même, sur un support froid et parfaitement fixe. On observait de nouveau la température, on abaissait un dernier écran; et l'aiguille du galvanomètre se mettait en marche. On déterminait avec soin l'arc d'impulsion, le minimum qui lui succède, enfin un second maximum qui se présente

environ quatre-vingt-dix-huit secondes après le commencement de l'observation. Pendant ce temps, vu les grandes dimensions de l'appareil, la température variait très-peu. Il suffisait d'ailleurs, pour la connaître à chaque instant de l'expérience, de joindre à l'observation initiale une détermination exacte de sa valeur finale : ce qu'on ne manquait jamais de faire.

Il eût été sans doute facile d'empêcher absolument ces variations, en plaçant sous le vase un fourneau en activité; mais des essais dirigés dans cette voie nous ont montré que, quoi qu'on fasse, il y a toujours, dans ce cas, un courant d'air chaud qui rase la surface de la source. Ce courant d'air chaud rayonne; et, si son action est complétement négligeable quand on opère avec le noir de fumée, il en est tout autrement avec l'argent; ce qui se conçoit très-facilement, d'après l'extrême faiblesse du pouvoir émissif de ce dernier.

On pourrait même se demander si, dans tous les cas, la couche d'air qui s'échauffe au contact du corps est absolument sans influence. Il est évident que cette influence, si elle existe, ne saurait être écartée. Tout ce que l'on peut faire, c'est d'empêcher que cet air chaud n'aille échauffer, par contact, la face antérieure de la pile. On y parvient en plaçant toujours cette dernière à une distance un peu grande de la source de chaleur. Dans nos expériences, l'intervalle n'était pas inférieur à 30 centimètres; seulement, comme à cette distance les déviations produites par la face argentée eussent été très-faibles, on les accroissait en armant la pile de son réflecteur conique.

Notre appareil thermoscopique, construit avec soin par M. Rumkorff, avait une assez grande sensibilité. Sous l'influence du seul magnétisme terrestre, le système des deux aiguilles faisait une oscillation complète en cinquante secondes environ.

Entre deux expériences consécutives, nous laissions tou-

jours s'écouler un temps suffisamment long pour que l'aiguille revînt d'elle-même à une position parfaitement fixe, et toujours très-peu différente du zéro. En général, les écarts ne s'élevaient pas à une division. S'il ne nous a pas été possible d'éviter ces petits dérangements, nous n'avons rien négligé pour les diminuer. On empêchait tous les rayonnements extérieurs de pénétrer dans la pièce qui servait aux observations, en enfermant presque complétement les volets. La pile était entourée de toutes parts par des écrans métalliques de grandes dimensions, séparés par des couches d'air et percés, du côté de la source de chaleur, d'ouvertures dont la grandeur pouvait varier, mais sous la condition qu'un œil placé à l'extrémité antérieure de la cheminée ou du cône ne pût voir qu'une partie de la face rayonnante. Des lames métalliques mobiles étaient placées devant ces ouvertures, et il suffisait de les enlever quand on voulait faire les observations. Toutes les autres circonstances demeuraient absolument les mêmes; les faces de la pile rayonnaient toujours librement vers les mêmes écrans : dès lors nous regardons comme probable que, les causes quelconques auxquelles est dû le petit dérangement de l'aiguille, persistant pendant la durée de l'expérience, on doit compter la déviation à partir du point où elle s'est arrêtée sous leur influence.

Sous l'action du rayonnement d'une source à température constante, nous n'avons jamais vu l'aiguille prendre une position d'équilibre stable. Après le second maximum qui a lieu au bout de quatre-vingt-dix-huit secondes, et qui persiste trente, quarante ou cinquante secondes, selon les cas, l'aiguille se remet en marche; et si, comme cela nous est arrivé, on maintient les circonstances identiques pendant cinq, six ou sept minutes, on observe un second minimum, un troisième maximum, et d'autres alternatives dans lesquelles les oscillations, sans s'écarter beaucoup d'une déviation moyenne, qui ne coïncide pas tout à fait

avec le second maximum, peuvent néanmoins avoir des amplitudes de une division et demie.

Nous avons dû nous demander dès lors s'il est indifférent de prendre l'une quelconque de ces excursions extrêmes pour la déviation de l'aiguille qui correspond à l'excès stationnaire de température. Un examen attentif nous a prouvé qu'en prenant dans les diverses opérations successives les rapports des impulsions, des minima et maxima successifs et ceux des déviations autour desquelles l'aiguille oscille lentement pendant un temps assez long, on avait toujours des résultats peu différents; et cette remarque nous a permis de nous borner à l'observation des trois premières positions extrêmes, dans le cas où l'excès de température, étant trop grand, ne serait pas demeuré sensiblement constant si l'on avait voulu prolonger l'expérience.

Enfin, malgré toutes les précautions que nous venons d'indiquer, on commettrait les erreurs les plus graves si, dans le cas où la source rayonnante est métallique, on ne prenait soin de noircir la face du dernier écran qui est tournée vers elle. Sans cette attention, en effet, une partie considérable de la chaleur émise se réfléchit sur cet écran, régulièrement ou irrégulièrement, et retourne vers la pile après une seconde réflexion sur la source. Les déviations peuvent être presque doubles de celles que l'on observe quand on supprime cette cause d'erreur.

Deuxième méthode.

Nous sommes arrivés à des résultats identiques à ceux que nous venons de faire connaître et de discuter, en employant une autre méthode toute différente de celle qui nous les avait fournis, et qui s'appuie sur un fait dont la vérification expérimentale a été donnée plus haut.

Si l'on appelle δ et δ' les déviations produites par une même face noircie portée successivement aux deux tempé-

ratures T et T′ dans une enceinte dont la température est θ, on trouve qu'au-dessous de 160 degrés on a sensiblement, et indépendamment de toute hypothèse,

$$\delta : \delta' :: a^{T-\theta} - 1 : a^{T'-\theta} - 1,$$

en prenant pour a la valeur 1,009.

D'après cela, pour obtenir le rapport des pouvoirs émissifs du noir de fumée et d'une substance métallique quelconque, on pourra observer l'effet δ produit par le rayonnement du noir de fumée à une température T peu élevée (1). Puis, sans changer l'ouverture de l'écran, on observe l'effet Δ produit par le métal à une température T′ très-supérieure à la première. Enfin, on compare la déviation Δ à la déviation δ' déduite, d'après la proportion précédente, des valeurs connues de δ, T et T′.

Dans une première série d'expériences, l'excès de température du noir étant 16°,7, la déviation impulsive est 30,15, le deuxième maximum 25,2. De là, à 94°,8 d'excès, on aurait eu pour déviation impulsive 251, et pour deuxième maximum 209,8.

C'est par ces valeurs de δ' qu'on devra diviser les valeurs correspondantes de Δ inscrites dans la deuxième et dans la troisième colonne du tableau suivant :

---

(1) Dans toutes ces expériences, la conductibilité propre des faces du cube ne paraît pas avoir d'influence. La comparaison du pouvoir émissif d'un métal à celui du noir de fumée nous a toujours donné les mêmes résultats, quelle que fût la nature ou l'épaisseur de la face du cube noircie. De plus, quand nous avons étudié le pouvoir rayonnant de l'or ou de l'argent en feuilles minces, nous avons toujours obtenu les mêmes résultats, quel que fût le nombre des feuilles appliquées.

NOMS DES SUBSTANCES.	IMPULSIONS.	2ᵉ MAXIMUM.	RAPPORTS des impulsions.	RAPPORTS des 2ᵉ maxima.
Argent vierge sortant du laminoir........	7,2	6,2	0,029	0,029
Argent mat déposé sur cuivre.............	12,8	11,3	0,0509	0,053
Platine sortant du laminoir.............	26,0	21,9	0,103	0,104
Plaqué d'argent.......	4,8	4,6	0,0191	0,0218
Argent déposé chimiquement et bruni...	5,15	4,7	0,0241	0,022
Argent vierge bruni...	5,15	4,7	0,0241	0,022
Platine bruni........	21,4	18,9	0,085	0,09

Dans une autre série, la déviation impulsive du noir à 16°,35 d'excès était 28,45, et le second maximum 23,7. De là, à 95 degrés d'excès, ces impulsions et déviations maximum eussent été 242 et 202.

NOMS DES SUBSTANCES.	IMPULSIONS.	2ᵉ MAXIMUM.	RAPPORTS des impulsions.	RAPPORTS des 2ᵉ maxima.
Argent argenté.	4,8	4,15	0,0198	0,0205
Argent vierge bruni, chauffé longtemps...	6,6	6,0	0,0272	0,0297
Or en feuilles........	9,9	8,7	0,0409	0,043
Cuivre en lame à 120 degrés	11,5	10,4	0,0475	0,0514

Dans une autre série, on observa les déviations à 56°,7 d'excès; pour cet excès, l'impulsion produite par le noir eût été 119,4, et le second maximum 99,49.

NOMS DES SUBSTANCES.	IMPULSIONS.	2e MAXIMUM.	RAPPORTS des impulsions.	RAPPORTS des 2e maxima.
Cuivre en lame à 81 degrés	5,4	4,7	0,045	0,0472
Or en feuilles	4,9	4,2	0,041	0,042

Les deux méthodes s'accordent donc et donnent sensiblement les mêmes nombres. Elles prouvent que des métaux différents, pris en lames à peu près également polies, peuvent avoir des pouvoirs émissifs très-inégaux; que, pour un même métal pris à l'état de dépôt chimique mat ou de lame brillante, ce pouvoir peut, tout en demeurant très-petit, varier du simple au double. Enfin, on voit que les nombres cités ordinairement comme donnant la mesure des pouvoirs émissifs de l'or, de l'argent, du cuivre, étaient beaucoup trop forts.

Nous insistons sur ce dernier point, parce que nous y trouvons une confirmation de ce que nous avons dit à l'occasion de la méthode du refroidissement. Si, en effet, les nombres qu'elle donne comme les quantités de chaleur émises à même température par l'argent et par le verre sont en réalité trop grands tous les deux, on conçoit que leur rapport pourra être beaucoup plus considérable que celui des pouvoirs émissifs. Il suffit, pour cela, que l'erreur soit proportionnellement plus forte sur le premier que sur le second; et cela aura nécessairement lieu si l'action de l'air sur les deux surfaces n'est pas très-différente.

Ces remarques montrent l'importance théorique que peut avoir la détermination exacte de certains pouvoirs émissifs, et en particulier celui de l'argent. On comprendra dès lors que nous attachions un grand prix à l'adhésion que M. Melloni a donnée à nos nombres.

Il est bien entendu qu'il ne s'agit pas ici de métaux en

poudre. D'après MM. Masson et Courtépée (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* tome XXV, page 936), le pouvoir émissif des poudres d'argent et de platine est très-considérable. Nous avions reconnu le même fait pour la poudre d'argent et pour la poudre d'or dans la série de nos recherches sur le refroidissement. Ce résultat a été consigné dans un paquet cacheté déposé à l'Académie il y a plus de trois ans. Nous ne l'avons pas publié parce que ce travail n'était pas achevé. Nous nous bornerons à dire ici qu'il résulte de ces expériences et de recherches plus récentes faites avec l'appareil de M. Melloni, que pour l'argent en poudre avec lequel nous avons opéré, le pouvoir émissif n'a pas surpassé 0,68. Celui du soufre en fleur a été trouvé égal à 0,65 environ, et celui du soufre précipité d'une dissolution de polysulfure, égal à 0,73.

Nous avons trouvé une confirmation de l'exactitude des valeurs assignées par nous aux pouvoirs émissifs des métaux en lames, dans des observations que nous allons maintenant faire connaître, et qui ont été entreprises dans le but de déterminer les pouvoirs réflecteurs des différents corps.

Détermination des pouvoirs réflecteurs.

Dans ses recherches sur la chaleur (*An Inquiry into the nature of heat,* ch. VII, expér. XXXII), Leslie s'est occupé de déterminer les pouvoirs réflecteurs des corps. Il employait, comme source de chaleur, un cube rempli d'eau bouillante, dont l'action était accrue par un large miroir d'étain qui concentrait la chaleur émise à une distance de 7 pouces; comme réflecteurs, des disques plans circulaires, bien polis, placés à 5 pouces du miroir; et comme appareil mesureur, un thermomètre différentiel dont la boule était à 3 pouces du même appareil.

Il a donné les résultats comparatifs suivants :

Substances.	Pouvoirs réflecteurs.
Laiton	100
Argent	90
Étain en feuilles..............	85
Bloc d'étain plané	80
Acier......................	70
Plomb......................	60
Feuille d'étain mouillée de mercure, avec une surface brillante.	50
Verre	10
Verre couvert d'une couche de cire ou d'huile.	5 (*)

Plus tard, M. Melloni, dans un Mémoire lu à l'Académie des Sciences, en novembre 1835, a déduit d'expériences faites sur la transmission de la chaleur à travers le sel gemme, le verre et le cristal de roche, que sur cent rayons qui tombent normalement sur une lame de ces substances, il y en a quatre régulièrement réfléchis à la première surface. En d'autres termes, il a établi que le pouvoir réflecteur régulier normal de ces substances est égal à 0,04.

En admettant cette valeur, identique d'ailleurs à celle que les formules de Fresnel assignent au pouvoir réflecteur régulier du verre pour la lumière, il montra qu'en comparant l'intensité de la chaleur réfléchie sous même incidence sur le cristal de roche et sur le laiton, on pouvait obtenir la valeur du pouvoir réflecteur de cette dernière substance : d'après ces expériences, elle est égale à 0,44.

Comme d'ailleurs les métaux lui ont paru (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVIII, p. 213), quant à leurs pouvoirs réflecteurs, devoir être rangés dans l'ordre assigné par Leslie, tous ces corps ne réfléchiraient pas une

(*) Pour Leslie, ces nombres n'ont rien d'absolu. Le nombre 90 indique seulement, d'après lui, que l'argent réfléchit les $\frac{9}{10}$ de ce que réfléchirait le laiton dans les mêmes circonstances.

très-forte proportion de la chaleur incidente. Et pour concentrer la chaleur, une lentille de sel gemme serait toujours, à section égale, préférable aux miroirs métalliques.

Les résultats auxquels nous avons été conduits sur cette question sont tellement différents, que nous avons été arrêtés longtemps par la juste circonspection que devait nous inspirer ce désaccord avec un homme dont l'autorité est si légitimement établie dans la science; néanmoins, après des déterminations réitérées, parfaitement concordantes entre elles et obtenues par une méthode directe, nous avons pensé que l'erreur n'était pas possible, et nous nous décidons à les faire connaître.

L'appareil employé, dont la disposition sera facilement comprise, est formé d'une lampe de Locatelli, d'un écran de grandes dimensions percé d'une ouverture verticale dont on peut faire varier la largeur à volonté, d'un second écran placé près de la pile et percé d'ouvertures convenables, et enfin du miroir à essayer, placé entre les deux écrans; il y est maintenu verticalement par un support qui tourne sur un cercle divisé et donne l'inclinaison des rayons incidents. La pile et l'écran voisin sont portés sur une règle mobile horizontalement autour d'un axe vertical passant par le centre du miroir.

Pour préparer l'expérience, on enlève le miroir avec son support, et après avoir placé la règle mobile au-dessus de la règle fixe qui sert de support général à toutes les pièces de l'appareil, on s'arrange de manière que de la pile on aperçoive, à travers les ouvertures, toute la flamme de la lampe. Cette flamme est étroite, et cependant assez intense, parce qu'on emploie des lampes propres à recevoir deux mèches placées l'une derrière l'autre, dont l'action, dans quelques expériences, est encore accrue par un miroir réflecteur-plan fixé près du réservoir d'huile. On fait en sorte que le faisceau lumineux, après avoir traversé la fente, couvre l'ouverture du deuxième écran,

laquelle est égale à celle de la pile, et qu'il déborde un peu à droite et à gauche; enfin, on observe la déviation D produite par le flux de chaleur qui accompagne ce faisceau. Cela fait, on replace le miroir, on lui donne une inclinaison connue, et l'on détermine directement dans quelle position on doit placer la règle mobile qui porte la pile, pour que le faisceau lumineux ployé par la réflexion, et dont la légère divergence n'est pas changée, tombe exactement de la même manière sur l'orifice; puis on détermine la nouvelle déviation due à l'action des rayons de chaleur réfléchis. Si l'on mesure ainsi alternativement, un certain nombre de fois, les déviations D_1, D_2, D_3 produites par les rayons directs, et les déviations d_1, d_2, d_3 produites par les rayons réfléchis sous une incidence déterminée, les quotients

$$\frac{d_1}{\frac{1}{2}(D_1+D_2)}, \quad \frac{\frac{1}{2}(d_1+d_2)}{D_2}, \quad \frac{d_3}{\frac{1}{2}(D_2+D_3)}$$

doivent être et sont, en effet, sensiblement égaux quand la lampe, dont l'intensité n'est jamais tout à fait constante, est prise dans de bonnes conditions, c'est-à-dire lorsque les mèches ne sont ni trop récemment allumées ni carbonisées. Souvent, dans nos expériences, les valeurs extrêmes des fractions ci-dessus ne diffèrent pas de plus de $\frac{1}{50}$. La moyenne des nombres ainsi trouvés peut donc être regardée comme exacte à $\frac{1}{100}$ près.

Nous avions des moyens de contrôle que nous n'avons eu garde de négliger. Après avoir déterminé pour deux métaux différents les pouvoirs réflecteurs R et R′ sous une inclinaison déterminée, nous recommencions une série d'expériences de comparaison entre les quantités de chaleur réfléchies par ces deux surfaces métalliques.

Il suffisait dans ce cas, en laissant la pile immobile, de placer alternativement les deux miroirs sur le support, et d'observer les déviations successives. Le rapport de ces

déviations devait être égal à $\frac{R}{R'}$, ce que nous avons toujours trouvé avec toute la précision désirable.

Enfin, nous pouvions employer une méthode semblable à celle de M. Melloni, c'est-à-dire comparer la réflexion sur les métaux à la réflexion sur le verre. Après avoir déterminé les valeurs du pouvoir réflecteur de ce dernier sous différentes incidences, nous avons fait cette comparaison entre le verre et le laiton, mais principalement dans les circonstances où elle nous a paru susceptible d'une plus grande précision, savoir, sous les inclinaisons de 75 degrés et 80 degrés. Or les nombres ainsi obtenus se sont encore trouvés d'accord avec ceux qu'avaient donnés les expériences directes.

De l'ensemble de nos observations il résulte premièrement, que les métaux les plus répandus ont, pour la chaleur, des pouvoirs réflecteurs considérables.

Le tableau suivant contient les valeurs que nous leur avons trouvées sous l'incidence de 50 degrés, comptée à partir de la normale :

Noms des substances réfléchissantes.	Pouvoirs réflecteurs absolus.
Plaqué d'argent bien poli..........	0,97
Cuivre rouge....................	0,93
Laiton..........................	0,93
Cuivre rouge verni...............	0,86
Métal des miroirs récemment poli....	0,855
Métal des miroirs un peu altéré.....	0,825
Acier...........................	0,825
Zinc............................	0,81
Fer.............................	0,77

Nous avons opéré sur deux lames de métal des miroirs, deux de laiton et trois de cuivre rouge; c'est l'une de ces dernières qui, après avoir été essayée, fut recouverte de vernis.

Le métal des miroirs et l'acier avaient été travaillés par

les procédés ordinaires qui servent à donner un poli aussi beau que possible.

Les autres métaux étant moins durs, leur fini était moins grand; le zinc, l'étain, et l'un des miroirs de laiton avaient été d'abord battus, puis simplement polis par friction. Le cuivre, le plaqué et l'autre miroir de laiton avaient été d'abord polis par frottement, puis polis de nouveau en les battant au marteau par derrière.

Enfin, le miroir de fer a été obtenu en prenant un miroir d'acier et le maintenant longtemps dans un fourneau à une température suffisante pour le désaciérer. Ce procédé a donné une surface sans paillettes, qu'on a polie par simple frottement.

D'après ces détails, on voit que tous les miroirs précédents avaient subi l'action du marteau. Nous avons fait d'autres expériences pour voir si ce mode particulier de préparation, qui tend à augmenter la densité du métal et le poli de sa surface, rend, à degré de poli sensiblement égal, la proportion de chaleur réfléchie notablement plus grande qu'elle ne l'eût été si l'on s'était attaché à éviter tout écrouissage de la couche superficielle du miroir. Dans ce but, nous avons étudié la réflexion de la chaleur sur des miroirs de même nature, polis autant que possible au même degré, mais obtenus et travaillés par des procédés très-différents. Les expériences ont porté sur l'or, l'argent, le cuivre, le laiton et le platine. Nous avons employé deux miroirs d'or, tous deux d'un fort bel éclat: le premier était en plaqué poli au marteau; le second avait été obtenu en déposant, sans cuivrage préalable, une couche d'or excessivement mince sur un miroir d'acier très-bien poli. Pour l'argent, on a opéré : 1° sur un miroir de plaqué; 2° sur deux miroirs d'argent au premier titre, dont l'un avait été fondu et doucement poli, l'autre, au contraire, martelé après la fusion, au point de doubler d'étendue; 3° sur un miroir de cuivre argenté par une immersion de très-

courte durée dans un bain convenablement préparé. Les miroirs de cuivre avaient été martelés; on leur a comparé un miroir de fer recouvert, par les procédés électrochimiques, d'une couche de cuivre très-mince. Les quatre miroirs de laiton dont on a fait usage avaient été, les uns fondus, les autres martelés; on a pu les obtenir à deux états de poli très-distincts. Dans le premier de ces deux états, quoique l'on aperçût sur la surface des stries parallèles et très-fines, les images étaient assez nettes. Dans le second, les stries avaient complétement disparu; mais le poli avait quelque chose de gras, et les images semblaient estompées sur leurs contours. Enfin, le platine a été employé à l'état de lame épaisse et polie, ou bien à l'état de dépôt chimique d'épaisseur variable. Voici des nombres :

Noms des substances.	Pouvoirs réflecteurs.
Argent fondu bien poli................	0,96 ou 0,97
Argent battu bien poli...............	0,96 ou 0,97
Plaqué d'argent	0,97
Cuivre argenté un peu laiteux.........	0,91
Laiton fondu, poli vif......	0,93
Laiton battu, poli vif....	0,93
Laiton fondu, poli gras......	0,89
Laiton battu, poli gras...............	0,91
Cuivre battu.........................	0,93
Fer cuivré...........................	0,93
Or plaqué....	0,95
Acier doré d'un poli plus parfait........	0,97
Platine en lame......................	0,83
Platine chimiquement déposé sur cuivre..	0,83
Platine en couche cinq à six fois plus épaisse, poli médiocre.....................	0,76

Nous avons aussi déterminé le pouvoir réflecteur de la fonte; il a été trouvé égal à 0,74 ou 0,75. Le miroir avait été travaillé avec soin, et ne présentait aucune cavité; mais les images étaient grasses et peu distinctes.

Quelques essais, tentés sur le mercure liquide, nous ont présenté beaucoup de difficulté. Ils semblent conduire au chiffre de 0,77 environ; mais nous ne donnons ce nombre qu'avec une extrême réserve, et comme première approximation.

Les nombres précédents conduisent à cette conclusion, que le pouvoir réflecteur des métaux, variable avec leur nature, dépend peu de la manière dont on les a travaillés, pourvu que leur degré de poli soit le même. Ce résultat n'a rien d'inconciliable avec les variations que présentent, d'après M. Melloni, les pouvoirs absorbants des mêmes substances lorsqu'on modifie leur état physique.

Pour le faire voir nettement, supposons qu'il s'agisse de l'argent. Le pouvoir absorbant de ce métal est 0,02 ou 0,03; une variation qui le porterait à 0,05 serait énorme par rapport à sa valeur absolue. Or cet accroissement n'apporterait dans le pouvoir réflecteur qu'une diminution de 0,02 sur 0,97, quantité tellement petite, qu'elle est presque à la limite de celles dont l'observation peut répondre.

Les pouvoirs réflecteurs des métaux ne paraissent pas changer avec l'incidence pour des angles inférieurs à 70 degrés. Lorsqu'on atteint cette valeur, ils éprouvent une diminution qui devient fort appréciable à 75 degrés ou 80 degrés. Pour ces deux angles, le pouvoir réflecteur est à peu près égal aux 0,94 de ce qu'il est sous des incidences plus petites. Il nous a été impossible d'observer avec sécurité dans des directions plus rasantes; nous ne pouvons, dès lors, savoir si la diminution continue jusqu'à 90 degrés, ou si elle résulte d'un minimum. Le pouvoir réflecteur du verre augmentant très-rapidement avec l'incidence, la diminution dont nous venons de parler n'a été admise qu'après des essais réitérés sur divers miroirs de la même substance et de substances différentes, et après avoir fait tomber le faisceau calorifique sur différents points de la surface. Nous avons pu nous convaincre ainsi que ce n'était

pas un accident, et que la cause de la variation ne résidait pas dans un défaut de la surface.

Ces recherches sur la réflexion calorifique étaient complétement achevées, lorsqu'en nous occupant de l'historique de la question, nous nous sommes assurés :

1°. Que M. Potter (voir le *Traité de la Lumière*, d'Herschell, tome II, page 250) avait déjà reconnu que la réflexion de la lumière sur les métaux éprouve une diminution sensible pour de grands angles d'incidence;

2°. Que M. Forbes, dans une Note insérée dans les *Comptes rendus de la Société d'Édimbourg* (mars 1839), a vérifié cette proposition pour la chaleur. Il ajoute ensuite qu'en employant des miroirs d'acier et d'argent, il a vu que la quantité de chaleur réfléchie est tellement supérieure à celle que M. Potter donne pour la lumière (0,66 environ), qu'on est conduit à soupçonner que les rapports photométriques donnés par ce dernier savant sont tous trop petits.

Nous nous empressons donc de reconnaître que, probablement, M. Forbes avait obtenu quelques-uns de nos résultats. Néanmoins, comme il ne cite absolument aucune valeur numérique; comme il ne donne aucun pouvoir réflecteur, et se borne à un énoncé général; qu'enfin, il ne paraît pas avoir donné suite à son travail, nous n'avons pas trouvé qu'il y eût lieu à ne pas publier nos propres recherches.

Avant de quitter ce sujet, nous avons encore quelques remarques à faire : 1° La somme des nombres 0,97 et 0,025, trouvés pour les pouvoirs réflecteurs et émissifs de l'argent, est très-sensiblement égale à 1; comme, d'un autre côté, des expériences directes nous ont démontré que la diffusion à la surface de l'argent poli est excessivement faible et ne dépasse pas certainement 1 pour 100 de la chaleur incidente, on voit que ces valeurs numériques offrent une confirmation de la loi de l'égalité des pouvoirs émissifs et

absorbants. 2° Nous avons plusieurs fois parlé de la réflexion à la surface du verre; nous l'avons, en effet, étudiée avec soin, et nos résultats confirment sensiblement la formule par laquelle Fresnel représente le phénomène dans le cas de la lumière. Seulement, à cause de la largeur qu'on est obligé de donner au faisceau calorifique, il y a toujours quelque incertitude sur l'incidence qui répond à telle ou telle déviation déterminée; et cette cause d'erreur peut être très-influente, parce que, d'après la formule même, le pouvoir réflecteur, à partir de la limite où il cesse d'être à peu près constant, croît très-vite avec l'angle que font les rayons avec la normale au miroir. Ce sont ces raisons qui nous déterminent à énoncer seulement d'une manière générale ce qui ressort de nos observations sans donner des valeurs numériques qui pourraient avoir à subir encore quelques légères modifications. Quoi qu'il en soit, le grand accroissement qu'éprouve, lorsque l'incidence augmente, la proportion de chaleur réfléchie sur le verre, entraîne nécessairement une variation inverse dans le pouvoir absorbant; et, dès lors, si l'on admet toujours le principe de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants, on est naturellement conduit à l'examen de l'influence que peut avoir sur l'émission de la chaleur la direction même de cette émission.

De la variation des pouvoirs émissifs avec l'inclinaison.

Dans le paragraphe 349 de sa *Pyrométrie*, Lambert pose en principe que la quantité de chaleur émise obliquement sous forme rayonnante par la surface d'un corps est proportionnelle au sinus de l'angle que les rayons forment avec cette surface, et que, par conséquent, une sphère envoie dans une direction déterminée autant de chaleur que le grand cercle de cette sphère perpendiculaire à la direction des rayons.

Leslie (1) a donné de cette loi fondamentale la vérification expérimentale suivante : Il plaçait un vase noirci contenant de l'eau bouillante, devant un réflecteur au foyer conjugué duquel était un thermomètre. Il interposait, pour limiter le faisceau, un écran percé d'une fente verticale dont on pouvait faire varier la largeur à volonté, et faisait, pour passer d'une expérience à la suivante, tourner la face antérieure du cube autour de la ligne verticale menée en son milieu, de manière à changer son inclinaison sur l'axe du faisceau. Il s'arrangeait toutefois pour qu'une droite quelconque, menée du réflecteur aux bords de l'ouverture, ne rencontrât jamais que la surface rayonnante. Dans tous les cas, l'impression produite sur la boule focale était à très-peu près la même, que la caisse fût parallèle à l'écran ou inclinée sur sa direction. Cependant, quand l'obliquité devenait très-considérable, on commençait à apercevoir une petite diminution qui s'élevait rarement à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{20}$.

Leslie explique ainsi qu'il suit cette légère différence : Si le réflecteur était placé à une distance infinie, les rayons que lui enverrait la face noircie de la caisse pourraient être regardés comme parallèles, et conséquemment la portion de cette surface qui exercerait une action serait exactement délimitée par deux plans menés perpendiculairement à l'écran le long des bords de l'ouverture. Mais ces limites sont sensiblement accrues à cause de l'angle que sous-tend le réflecteur. Quand la paroi de la caisse est parallèle à l'écran, il existe des deux côtés du contour que ces plans déterminent une sorte de pénombre qui produit un certain effet. Quand on incline plus ou moins le cube, la distance, la position, la grandeur de cette pénombre peuvent changer, et l'impression auxiliaire qu'elle produit peut être sensiblement diminuée.

---

(1) *An Inquiry into the nature of heat*, 1804, Exp. XXI, pages 67-69.

Cette expérience, faite avec une substance qui jouit, au point de vue du rayonnement, de propriétés aussi exceptionnelles que le noir de fumée, n'était certainement pas suffisante pour établir la loi de Lambert.

D'ailleurs, on pouvait, ce nous semble, d'après des considérations purement théoriques, être conduit à révoquer en doute la généralité de cette loi. En effet, un rayon de chaleur qui tombe sur un corps athermane, dans une direction déterminée, se partage, comme on sait, en trois parties : l'une absorbée, l'autre réfléchie régulièrement, et la troisième diffuse. Les fractions qui expriment les grandeurs relatives de ces trois portions représentent les pouvoirs absorbant, réflecteur et diffusif de la substance sous l'incidence dont il s'agit. Leur somme doit être égale à l'unité ; et, par conséquent, si l'une d'elles, le pouvoir diffusif par exemple, est petit sous l'incidence normale, et si l'autre, le pouvoir réflecteur, augmente rapidement avec l'incidence, la troisième devra nécessairement diminuer. C'est ce qui semble devoir se présenter pour le verre, dont le pouvoir diffusif normal est très-faible, d'après les expériences de M. Melloni, et dont le pouvoir réflecteur augmente rapidement avec l'incidence. Pour cette substance, il faut donc que le pouvoir absorbant diminue. Sur cent rayons qui tombent sous l'incidence 40 degrés, il y en aura, par exemple, quatre-vingt-dix d'absorbés, et seulement cinquante-cinq sous l'angle de 80 degrés.

Ce fait de la variation du pouvoir absorbant peut être présenté d'une autre manière. Si l'on conçoit que, sur un élément plan de verre, on fasse arriver successivement dans des directions différentes, un large faisceau de rayons parallèles qui l'enveloppent de toutes parts, le nombre absolu de ces rayons, qui rencontreront l'élément, sera proportionnel au sinus de l'angle que leur direction commune fait avec sa surface. Le pouvoir absorbant sera constant lorsque les proportions de chaleur absorbées par l'élément seront,

dans chaque cas, proportionnelles à ce sinus; tandis que, si le pouvoir réflecteur varie comme nous l'avons indiqué plus haut, l'absorption diminuera plus vite que suivant cette loi de proportionnalité.

Ceci posé, si l'élément plan de verre que l'on considère fait partie d'une enceinte noircie dont tous les points sont à même température que lui, d'après la loi de Lambert, vérifiée par Leslie, dans le cas du noir de fumée, les quantités de chaleur qui tomberont sur lui dans diverses directions seront proportionnelles aux sinus des inclinaisons; les quantités de chaleur absorbées ne le seront pas d'après ce que nous venons de voir; et, par conséquent, si l'on admet, comme on le fait toujours, que l'équilibre s'établit d'élément à élément, les quantités de chaleur émises ne le seront pas davantage.

Tous ces raisonnements seraient encore applicables dans le cas où le pouvoir réflecteur serait nul, pourvu que le pouvoir diffusif variât avec l'incidence. En un mot, le principe de la proportionnalité de l'émission au sinus paraît manquer de la généralité qu'on lui a trop facilement accordée.

Pour vérifier ces conjectures, nous avons fait rayonner vers l'appareil thermoscopique une caisse parallélipipédique en cuivre, de $0^m,35$ de longueur, $0^m,16$ de largeur et $0^m,26$ de hauteur. L'une de ses grandes faces pouvait être couverte de différentes substances; sur l'autre on pouvait appliquer exactement une lame de verre mince. Le vase était, dans les opérations successives, plus ou moins incliné sur l'axe de la pile; il était rempli d'huile à une température comprise entre 120 degrés et 180 degrés. Tantôt, dans chaque série d'expériences, on maintenait la température constante; tantôt on laissait le vase se refroidir librement, et l'on intercalait entre deux expériences faites à des températures peu différentes, et sous une inclinaison normale, une expérience faite à une tempéra-

ture intermédiaire et sous l'inclinaison dont on voulait constater l'influence.

Deux écrans de grandes dimensions, percés d'ouvertures un peu allongées dans le sens vertical et de 2 centimètres de largeur, délimitaient le faisceau de chaleur, et étaient placées de manière que, de la pile, on n'apercevait jamais les bords du vase, du moins pour toutes les inclinaisons, au plus égales à 80 degrés (à partir de la normale) qu'on lui a données pendant les expériences.

Les tableaux suivants contiennent les résultats que nous avons obtenus en opérant avec différentes substances.

Expériences sur le pouvoir émissif du noir de fumée.

On avait noirci la face cuivre antérieure du vase rayonnant en l'exposant à la fumée d'une lampe alimentée par de l'essence de térébenthine.

INCLINAISON.	DÉVIATION.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION moyenne.	TEMPÉRATURE moyenne.	POUVOIR ÉMISSIF du noir de fumée sous l'inclinaison de 70 degrés, le pouvoir émissif normal étant représenté par 100.
0°.....	23,9	169°,5	23,9	169°,5	
70.....	25,0	174,5	24,0	169,7	100
	23,0	165,0			
Expériences sous les inclinaisons 0 *et* 80 *degrés.*					
0.....	23,0	172,0	22,35	168,5	
	21,7	165,0			
80.....	22,3	169,0	22,3	169,0	
0.....	20,3	165,0	20,15	160,5	
	20,0	156,0			100
80.....	20,2	161,0	20,2	161,0	
0.....	25,3	175,0	25,3	175,0	
80.....	25,7	180,0	24,95	175,0	
	24,2	171,0			

Pour voir si le mode d'application n'avait pas quelque

influence sur la variation du pouvoir émissif, nous avons appliqué sur une des faces de notre appareil une couche de noir au vernis (1). Cette couche, sous les très-fortes obliquités, réfléchissait une proportion sensible de lumière. Elle nous a donné les résultats suivants :

Expériences sous les inclinaisons 0 *et* 80 *degrés.*

INCLINAISON.	DÉVIATION.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION moyenne.	TEMPÉRATURE moyenne.	POUVOIR ÉMISSIF du noir au vernis, sous l'inclinaison de 80 degrés.
0°.....	13,5	122°	13,5	122°,0	
80	10,5	126	10,02	122,0	74,1
	9,55	118			
0....	13,5	122	12,65	117,5	
	11,8	113			
80....	9,55	118	9,55	118,0	75,5
			Moyenne.........		74,8

Après avoir, par ces expériences, constaté que le pouvoir émissif du noir de fumée appliqué à l'essence n'est pas constant, nous avons, sur la couche même de ce noir, déposé avec la flamme d'une lampe une nouvelle couche de noir mat, identique à celui que nous avions d'abord employé, et immédiatement le pouvoir émissif est devenu de nouveau constant pour toutes les inclinaisons.

Enfin, nous avons aussi constaté la constance du pouvoir émissif du noir mat, en noircissant directement à la flamme de la térébenthine la lame de verre que nous pouvions appli-

(1) Dans ces expériences, pour faire acquérir à l'enduit un état sensiblement constant, il ne suffit pas de sécher le vase à l'air pendant quelques jours; il faut encore le maintenir un certain temps à la température de l'expérience; car pendant les premiers moments de l'échauffement, le pouvoir émissif oblique nous a toujours paru avoir une valeur notablement inférieure à celle qu'il acquiert définitivement.

quer sur une des faces de notre cube. Voici les résultats des expériences :

Inclinaison.	Déviation.	Température.
0°	16,5	176°
80	15,7	176

Les nombres que nous citons ici comme établissant encore la constance sembleraient, au premier abord, indiquer une légère diminution sous les inclinaisons très-fortes ; mais en jetant les yeux sur le tableau suivant, on reconnaîtra sans peine que ce léger décroissement n'est qu'apparent, et tient uniquement à une application imparfaite de la lame de verre sur la face du parallélipipède. On s'était efforcé de la rendre aussi exacte que possible ; néanmoins, en présentant à la pile successivement le milieu et les deux côtés de la lame, sans changer l'inclinaison, on a trouvé que la déviation produite par le rayonnement d'un des côtés était constamment plus faible que celle produite par le rayonnement du milieu ou de l'autre côté.

INCLINAISON TOUJOURS NULLE.	DÉVIATION.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION moyenne.	TEMPÉRATURE moyenne.
On présente le côté gauche de la lame	14,7 14,25	162° 154	14,47	158°,0
On présente le milieu de la lame.	15.5	158	15,5	158,0
On présente le côté gauche de la lame	15,2 14,6	163 155	14,9	159,0
On présente le milieu de la lame.	15,9	157	15,9	157,0
On présente le côté droit de la lame	16,7 15,9	164 157	16,3	160,5
On présente le milieu de la lame.	16,5	161	16,5	161,0

La diminution à peine sensible que semblerait éprouver le pouvoir émissif du noir de fumée appliqué sur le verre

se trouvant suffisamment expliquée par les expériences que nous venons de rapporter, nous la regardons comme réellement nulle.

Variations du pouvoir émissif du verre.

INCLINAISON.	DÉVIATION.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION moyenne.	TEMPÉRATURE moyenne.	POUVOIR ÉMISSIF DU VERRE sous l'inclinaison de 60 degrés, en supposant égal à 90 le pouvoir émissif normal de cette substance.
Expériences [illegible] sous les inclinaisons 0 *et* 60 *degrés.*					
0°.....	15,3	156°,0	"	"	81,17
60.....	13,8	156,0			
0.....	15,4	156,0	"	"	80,65
60.....	13,8	156,0			
0.....	17,7	171,0		171,0	79,70
60..... {	16,4	176,0 }	15,67	171,5	
	15,0	167,0			
0.....	17,7	171,0	"	"	81,30
60.....	16,0	171,0			
0.....	17,1	166,0	"	"	79,00
60.....	15,0	166,0			
				Moyenne	80,4
				Moyenne augmentée de $\frac{1}{25}$ de sa valeur...	83,60

Expériences faites sous les inclinaisons 0 *et* 70 *degrés.*

INCLINAISON.	DÉVIATION.	TEMPÉRATURE.	POUVOIR ÉMISSIF DU VERRE sous l'inclinaison de 70 degrés, en prenant 90 pour pouvoir émissif normal de cette substance.
0°...........	17,1	166°	72,63
70...........	13,8	166	
0...........	18,6	176	71,63
70...........	14,8	176	
		Moyenne...........	72,13
		Moyenne augmentée de $\frac{1}{25}$ de sa valeur.	75,01

Variations du pouvoir émissif du verre.

INCLINAISON.	DÉVIATION.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION moyenne.	TEMPÉRATURE moyenne.	POUVOIR ÉMISSIF DU VERRE sous l'inclinais. de 75 degrés, en prenant 90 pour pouvoir émissif normal de cette substance.
Expériences faites sous les inclinaisons 0 et 75 degrés.					
0°	8,2	105,0	8,2	105,0	62,2
75	6,1 5,25	107,5 102,5	5,67	105,0	
0	8,9 8,2	109,0 105,0	8,55	107,0	64,2
75	6,1	107,5	6,1	107,5	
0	9,0 8,8	118,0 112,0	8,9	115,0	61,7
75	6,1	115,0	6,1	115,0	
0	16,5	163,0	16,5	163,0	63,2
75	12,1 11,1	167,5 160,0	11,6	163,7	
				Moyenne	62,8
				Moyenne augmentée de $\frac{1}{25}$ de sa valeur.	65,3
Expériences faites sous les inclinaisons 0 et 80 degrés.					
0	16,3	167,0			50,8
80	9,2	167,0	....	....	
0	16,3 15,5	167,0 163,0	15,9	165,0	50,8
80	8,95	165,0	8,95	165,0	
0	18,6	176,0	18,6	176,0	54,4
80	12,0 10,5	181,0 171,0	11,25	176,0	
0	17,7	171,0			53,4
80	10,5	171,0	....	....	
				Moyenne	52,35
				Moyenne augmentée de $\frac{1}{25}$ de sa valeur..	54,44

C'est pour tenir compte de la très-légère imperfection signalée plus haut dans l'application d'une portion de la lame de verre, qu'on est, d'après les expériences mêmes, conduit à augmenter d'environ $\frac{1}{25}$ la valeur des déviations observées sous les fortes inclinaisons.

Les valeurs précédentes du pouvoir émissif du verre sous différentes inclinaisons donnent lieu à une remarque qui peut avoir quelque intérêt. Si on les ajoute aux nombres qui, d'après la formule de Fresnel,

$$I = \frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{\text{tang}^2(i-r)}{\text{tang}^2(i+r)}\right],$$

représentent les pouvoirs réflecteurs de ce même verre sous les mêmes incidences, on trouve des sommes qui varient fort peu, et sont toujours très-voisines du nombre 93,9, qui, d'après les expériences de M. Melloni, représente sous l'incidence o, la somme des pouvoirs émissifs et réflecteurs de la substance dont il s'agit. Or c'est précisément ce qui arriverait si, le pouvoir diffusif du verre restant sensiblement constant, les variations du pouvoir émissif dépendaient uniquement de celles du pouvoir réflecteur régulier.

Expériences sur le pouvoir émissif du blanc de céruse.

L'une des faces cuivre du parallélipipède avait été revêtue d'une couche de blanc de céruse appliquée à l'essence.

INCLINAISON.	DÉVIATION.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION moyenne.	TEMPÉRATURE moyenne.	POUVOIR ÉMISSIF DU BLANC DE CÉRUSE sous l'inclinaison de 60 degr., le pouvoir émissif normal de cette substance étant 100.
Expériences faites sous les inclinaisons 0 et 60 degrés.					
0°.....	18,1	148	18,1	148°,0	94,4
60.....	17,7 16,5	152 144	17,1	148,0	
0.....	18,1 16,6	148 138	17,35	143,0	94,6
60.....	16,4	143	16,4	143,0	
0.....	16,7	139	16,7	139,0	94,6
60.....	16,5 15,1	144 134	15,8	139,0	
0.....	16,6 15,1	138 131	15,85	134,5	95,2
60.....	15,1	134	15,1	134,0	
0.....	14,0	125	"	"	94,4
60.....	13,2	125	"	"	
		Moyenne.............			94,6
Expériences faites sous les inclinaisons 0 et 70 degrés.					
0°.....	15,1 14,0	131 125	14,55	128°,0	83,1
70.....	12,1	128	12,1	128,0	
0.....	14,0	125	14,0	125,0	84,2
70.....	12,1 11,5	128 122	11,8	125,0	
0....	14,6	128	14,6	128,0	84,5
70.....	12,7 12,0	131 125	12,35	128,0	
0.....	15,1	131	"	"	84,1
70.....	12,7	131	"	"	
0....	14,5	128	"	"	83,4
70.....	12,1	128	"	"	
		Moyenne..............			83,9

INCLINAISON.	DÉVIATION.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION moyenne.	TEMPÉRATURE moyenne.	POUVOIR ÉMISSIF DU BLANC DE CÉRUSE sous l'inclinais. de 80 degrés, le pouvoir émissif normal de cette substance étant 100.
Expériences faites sous les inclinaisons 0 *et* 80 *degrés.*					
0°.....	16,6	138°	16,6	138°,0	65,3
80.....	11,1 10,6	142 134	10,85	138,0	
0.....	16,6 15,1	138 131	15,85	134,5	66,8
80.....	10,6	134	10,6	134,0	
0	17,0	142	"	"	65,3
80.....	11,1	142			
0	16,6	138	"	"	66,2
80.....	11,0	138			
		Moyenne..			65,9

Dans les expériences qui ont conduit aux nombres que l'on vient de citer, le blanc de céruse était en couche d'une épaisseur convenable, puisque son pouvoir émissif était maximum. On s'est assuré d'ailleurs, en présentant successivement à la pile le milieu de la caisse et les deux bords, que tous les points de la surface rayonnaient également.

On s'est aussi assuré qu'une couche de blanc de céruse appliquée à l'eau présente dans son pouvoir émissif des variations analogues aux précédentes, quoique un peu différentes en valeur absolue.

Le pouvoir émissif de l'ocre rouge appliquée à l'essence présente aussi de fortes variations sous des inclinaisons un peu grandes. Les tableaux suivants le prouvent :

Expériences sur l'ocre rouge.

INCLINAISON.	DÉVIATION.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION moyenne.	TEMPÉRATURE moyenne.	POUVOIR ÉMISSIF DE L'OCRE sous l'inclinais. de 70 degrés; on représente par 100 son pouvoir émissif normal, qui a paru égal à celui du noir.
Expériences faites sous les inclinaisons 0 et 70 degrés.					
0°.....	18,0 16,0	146°,0 137,5	17,0	141°,8	90,6
70.....	15,4	142,0	15,4	142,0	
0.....	16,0	137,5	16,0	137,5	91,8
70.....	15,4 14,0	142,0 133,5	14,7	137,8	
		Moyenne..............			91,2
Expériences faites sous les inclinaisons 0 et 80 degrés.					
0°.....	22,3 19,6	166°,0 155,0	20,95	160°,5	82,1
80.....	17,1	159,0	17,1	159,0	
0.....	19,6	155,0	19,6	155,0	82,9
80.....	17,1 15,4	159,0 150,0	16,25	154,5	
0.....	19,6 18,0	155,0 146,0	18,8	150,5	81,9
80.....	15,4	150,0	15,4	150,0	
		Moyenne..............			82,3

Le tableau suivant contient, pour les substances qui ont été l'objet de nos expériences, les valeurs des pouvoirs émissifs sous des inclinaisons variables entre 0 et 80 degrés.

INCLINAISON.	NOIR DE FUMÉE déposé à la lampe.	VERRE.	CÉRUSE à l'essence.	OCRE ROUGE à l'essence.	NOIR à l'essence.
0°	100	90,0	100	100	100
60......	"	83,6	94,6	"	"
70.......	100	75,01	83,9	91,2	"
75......	"	65,3	"	"	"
80.......	100	54,44	65,9	82,3	76

Remarques sur les principes de la théorie de l'équilibre mobile de température.

Les résultats précédents ne sont en aucune façon contraires aux idées émises dans les Mémoires des physiciens géomètres qui se sont occupés de la théorie de la chaleur rayonnante. Si l'on se reporte, en effet, à ceux de Fourier, qui font foi en ces sortes de matières, on voit qu'en admettant la loi du sinus pour le noir de fumée comme donnée par l'expérience, il prouve :

1°. Que, dans une enceinte noircie et sans pouvoir réflecteur, l'équilibre s'établit d'élément à élément;

2°. Que l'équilibre subsiste encore de la même manière si l'on restitue à l'un des éléments un pouvoir réflecteur, pourvu que l'on admette, en premier lieu, que les pouvoirs absorbants et réflecteurs sont complémentaires ; et, en second lieu, que le pouvoir émissif est égal au pouvoir absorbant ;

3°. Qu'il en est de même, si l'on restitue un certain pouvoir réflecteur à tous les éléments.

Il est fort important de remarquer que, dans toutes ces démonstrations, il ne suppose nullement le pouvoir réflecteur constant, et que, par conséquent, il admet comme possible la variation du pouvoir émissif. Le passage suivant, tiré d'un de ses Mémoires, est fort explicite sur ce point : « Dans l'état actuel des connaissances physiques, on ne peut

» affirmer que la quantité de chaleur intérieure qui est pro- » jetée, selon différentes directions, à travers une même par- » ticule, décroît précisément en raison du sinus des incli- » naisons. » (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXVII, page 277.)

Fourier n'admettait donc la proportionnalité de l'émission au sinus comme nécessaire que dans le cas où le pouvoir réflecteur est nul. Dans ce cas, du reste, il en donne deux démonstrations.

D'abord il établit (*Mém. de l'Académie*, t. V, p. 193 et suiv.) que, si l'on admet que dans une enceinte dont tous les points sont à même température, et dont le pouvoir réflecteur est nul, l'équilibre s'établit d'élément à élément, c'est-à-dire que la chaleur qui chemine de l'un vers l'autre dans un sens soit égale à celle qui revient dans un sens directement opposé, on trouve que les quantités de chaleur émises par un élément dans diverses directions doivent varier proportionnellement aux sinus des inclinaisons. Il confirme sa démonstration en faisant voir sur quelques exemples particuliers, qu'avec ce principe de la proportionnalité, l'équilibre s'établit nécessairement; tandis que, dans une autre hypothèse qu'il énonce, on serait conduit à des conséquences absurdes: on pourrait avoir, en certains points d'une enceinte à zéro, la température de la fusion du fer. Enfin, cherchant la raison physique de cette loi de l'émission, il en donne une explication assez simple qui a été reproduite dans tous les Traités de physique. Cette explication repose sur les deux principes suivants :

1°. Chaque molécule de la masse échauffée envoie dans tous les sens une égale quantité de chaleur; et cette quantité est la même pour toutes les molécules, puisqu'elles ont, par hypothèse, la même température.

2°. Les molécules de la superficie peuvent seules envoyer directement une portion de leur chaleur au delà de

cette surface. Celle qui est projetée vers l'espace extérieur par les points situés à une très-petite profondeur est arrêtée en partie par les molécules intermédiaires. La quantité de chaleur interceptée dépend d'une certaine fonction de la distance; mais quelle que soit la nature de cette fonction, on démontre que la quantité totale de chaleur qui sort dans une direction déterminée est proportionnelle au sinus de l'angle d'émission. La démonstration suppose, ce que l'auteur paraît d'ailleurs avoir reconnu lui-même (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXVII, page 247) dans ses derniers Mémoires, que le corps rayonnant est dénué de tout pouvoir réflecteur. Elle n'est donc aucunement générale, et l'on n'en pourrait tirer aucune objection contre les faits que nous avons signalés.

Le principe de l'établissement de l'équilibre d'élément à élément, qui, dans le cas de l'enceinte non réfléchissante, mène à la loi de Lambert, pourrait aussi, dans le cas plus général où l'on restituerait aux parois des pouvoirs émissifs et réflecteurs dont les lois de variation avec l'incidence seraient expérimentalement connues, conduire à la connaissance de celles qui règlent la distribution de la chaleur diffuse autour de chaque élément de l'enceinte. Dans chaque direction, en effet, on devrait, en ajoutant la chaleur diffuse à la chaleur émise et réfléchie, avoir une quantité proportionnelle à la section droite du cylindre parallèle à cette direction, et qui aurait l'élément pour base. Si le pouvoir réflecteur est nul ou constant, la somme des quantités de chaleur émises et diffusées dans chaque direction doit être proportionnelle au sinus. Par conséquent, enfin, si l'on admettait cette proportionnalité pour l'une d'elles isolément, la première par exemple, il faudrait aussi l'admettre pour l'autre, et, dans ce cas, la loi de distribution de la chaleur diffuse serait établie.

Dans beaucoup de questions relatives aux échanges de chaleur entre des corps de température différente placés

dans une même enceinte, on peut arriver à des résultats importants sans connaître d'une manière précise la loi de la diffusion (1). Quant aux cas où elle doit figurer explicitement, on ne peut en donner une première solution qu'en faisant sur cette loi inconnue une hypothèse; et, entre toutes, celle que nous avons citée en dernier lieu paraît fort simple. Nous nous y sommes arrêtés pour chercher d'une manière aussi complète qu'il nous a été possible l'expression générale de la vitesse de refroidissement d'un thermomètre de pouvoir émissif quelconque placé dans une enceinte de surface également arbitraire. Nos résultats ont pu être généralisés en plusieurs cas, et rendus indépendants de toute loi particulière d'émission ou de diffusion. Nous les présentons comme résumant l'ensemble des recherches expérimentales que nous avons exposées dans ce Mémoire, et donnant une application des divers éléments que nous avons cherché à déterminer; en même temps ils nous serviront à expliquer certains faits sur lesquels nous avons depuis longtemps appelé l'attention, tels que l'égalité des temps de refroidissement d'un thermomètre argenté dans une enceinte noircie ou revêtue d'une feuille métallique.

Nous terminerons enfin cette dernière partie de notre travail en cherchant à estimer d'une manière plus complète qu'on ne le fait ordinairement les échanges de chaleur qui, dans l'intérieur d'une enceinte entretenue à température constante, se font entre une source et un thermomètre, avec ou sans l'intermédiaire d'un miroir.

Calcul des échanges de chaleur entre une enceinte sphérique entretenue à température constante et un thermomètre sphérique placé au centre de cette enceinte.

Nous commencerons par examiner le réchauffement ou le refroidissement d'un corps sphérique placé au centre d'une enceinte également sphérique. L'état des surfaces pourra

(1) *Voir* Note sur la diffusion de la chaleur, *Comptes rendus*, tome XXVI, page 212.

être quelconque ; seulement nous négligerons d'abord le pouvoir diffusif, et nous supposerons que le pouvoir réflecteur ne varie pas avec l'incidence. Il sera facile ensuite d'appliquer au cas général les raisonnements qui nous auront conduits à la solution de la question dans cette hypothèse la plus simple que l'on puisse faire.

§ I. — On appellera n' le pouvoir émissif du thermomètre, R' son pouvoir réflecteur, et E' la quantité de chaleur qu'à la température T il émet autour de lui pendant un temps fort court. On désignera de même par n et R les pouvoirs émissifs et réflecteurs de l'enceinte, et par E la quantité de chaleur qu'à la température t elle envoie directement au thermomètre.

Une partie de la chaleur E' envoyée par celui-ci lui revient après réflexion sur l'enceinte ; l'enceinte lui en envoie de son côté. C'est en retranchant de E' ces deux quantités, que l'on obtient la véritable expression de la perte que le thermomètre éprouve pendant le temps auquel E' se rapporte. Pour faire le calcul, on raisonnera de la manière suivante :

Des rayons dont nous représentons la somme par E', une portion RE' se réfléchit et retombe tout entière sur le thermomètre. En effet, soit AM, *Pl. II, fig.* 2, la direction d'un rayon de chaleur émané d'un des points de sa surface. Par ce rayon et la normale OM au point d'incidence, faisons passer un plan qui sera celui de la figure : il est clair que la droite MA', menée dans ce plan de manière que l'angle OMA' = OMA, sera la direction du rayon réfléchi, et que, de plus, elle rencontrera le thermomètre.

De la chaleur RE' qui retombe sur lui, celui-ci absorbe une portion $n'RE'$; le reste $R'RE'$ est réfléchi, et se comportant absolument comme la chaleur primitive E', donne au thermomètre, après une nouvelle réflexion sur l'enceinte, $n'R'R^2E'$, tandis qu'il se réfléchit sur lui $R^2R'^2E'$, etc.

On peut représenter par le tableau suivant la marche générale des rayons que nous venons de considérer :

Rayons venant du thermomètre.	Rayons réfléchis sur l'enceinte.	Rayons absorbés par le thermomètre.
E'	RE'	$n'RE'$
$R'RE'$	$R'R^2E'$	$n'R'R'^2E'$
R'^2R^2E'	R'^2R^3E'	$n'R'^2R^3E'$
....	....	....

Les différents termes dont se compose la troisième colonne de ce tableau forment une progression géométrique décroissante dont la somme est $\frac{n'RE'}{1-RR'}$.

Pour estimer l'influence de la chaleur qui part originairement de l'enceinte, nous ferons remarquer que les rayons émis par chacun des éléments peuvent se partager en deux groupes. Les uns vont tomber sur l'enceinte; et il n'y a plus à s'en occuper, car la série des réflexions qu'ils éprouvent ne peut jamais les rapprocher de son centre. Les autres viennent tomber directement sur le thermomètre, et c'est leur somme qui a été désignée par E. De cette quantité de chaleur une portion $n'E$ est absorbée par le thermomètre, une autre portion $R'E$ se réfléchit sur lui, tombe sur l'enceinte, et revient de nouveau donner à l'absorption $n'R'RE$, à la réflexion R'^2RE.

En un mot, les différents rayons dont nous venons d'indiquer la marche se distribuent ainsi qu'il suit :

Venant du thermomètre.	Venant de l'enceinte.	Absorbés par le thermomètre.
«	E	$n'E$
$R'E$	$RR'E$	$n'RR'E$
RR'^2E	$R^2R'E$	$n'R^2R'^2E$....

En tout, le thermomètre absorbe de la chaleur que l'enceinte lui envoie une portion $\frac{En'}{1-RR'}$. La perte qu'il éprouve dans un instant très-court est donc

$$E'\left(1-\frac{n'R}{1-RR'}\right)-\frac{n'E}{1-RR'},$$

ou bien, en remarquant que $n' = 1 - R'$,

$$\frac{E'(1-R) - E(1-R')}{1 - RR'} = Q.$$

Enfin, pour mettre cette expression sous la forme la plus convenable, on remarquera que si l'enceinte et le thermomètre étaient privés de pouvoir réflecteur et avaient la même température t, il faudrait, pour l'équilibre, que les quantités E et E' fussent représentées l'une et l'autre par $f(t)$. Si l'on se replace dans les conditions de l'expérience, la quantité E est, d'après la définition du pouvoir émissif, nft ou $(1 - R)f(t)$, et la quantité E' est nécessairement $n'f(T)$ ou $(1 - R')fT$. La substitution de ces deux expressions dans la valeur de Q donne

$$Q = [f(T) - f(t)] \frac{(1-R)(1-R')}{1 - RR'}.$$

L'appréciation de la quantité de chaleur qui revient de l'enceinte au thermomètre peut se faire par une autre méthode, qui sera d'une application plus facile que la précédente lorsque nous traiterons le problème sans négliger la diffusion. Elle repose sur ce principe, qu'entre un thermomètre et une enceinte à même température, il chemine dans le même temps, dans un sens ou dans l'autre, une quantité de chaleur totale qui est toujours la même, quels que soient les pouvoirs émissifs de leurs surfaces. Soit donc $f(t)$ la quantité de chaleur qui, dans le cas de l'équilibre, vient de l'enceinte pendant le temps très-court pour lequel nous calculons l'échange. Une partie de cette chaleur est émanée originairement du thermomètre, et lui revient après une ou plusieurs réflexions. Cette partie, calculée comme on l'a fait plus haut, est $n'f(t)\frac{R}{1 - RR'}$, et, par conséquent, ce que le thermomètre reçoit de l'enceinte dans le

même temps est

$$ft\left(1-\frac{n'R}{1-RR'}\right)=f(t)\left(\frac{1-R}{1-RR'}\right).$$

Or, qu'il soit à une température ou à une autre, cette dernière quantité de chaleur n'est aucunement modifiée, et; dès lors, comme il en absorbe une portion n', la perte qu'il fait a pour expression

$$n'fT\left(1-\frac{n'R}{1-RR'}\right)-n'ft\left(1-\frac{n'R}{1-RR'}\right)$$
$$=fT-ft\,\frac{(1-R')(1-R)}{1-RR'}.$$

---

§ II. — En suivant, comme nous venons de le faire, la marche de la chaleur, on voit que, dans les échanges qui nous occupent, tous les rayons qui sont réfléchis efficacement sur l'enceinte le sont sous une direction normale ou à peu près, ce qui permet de regarder R comme constant; tandis que les réflexions sur le thermomètre se faisant sous tous les angles possibles, il peut arriver que, d'un rayon à l'autre, la valeur de R′ soit différente. On n'obtiendra donc plus la quantité totale que le thermomètre renvoie à l'enceinte en multipliant celle qui tombe sur lui par son pouvoir réflecteur normal; mais quelle que soit la valeur du flux ainsi réfléchi, il est évident que son rapport à la quantité incidente pourra être considéré comme une sorte de pouvoir réflecteur moyen dont l'introduction dans les calculs, à la place de R′, leur donnera toute la généralité désirable. La valeur de ce pouvoir réflecteur moyen peut d'ailleurs se calculer ainsi qu'il suit.

Supposons un élément plan placé au centre d'un hémisphère de rayon 1, de tous les points duquel part de la chaleur également distribuée autour de ces points; la zone de rayon $\sin\theta$ enverra à l'élément a un flux dont l'intensité sera $2\pi a\sin\theta\cos\theta d\theta$, et dont il sera réfléchi une fraction égale à $R'F\theta$. Par suite, la quantité totale de chaleur venue de toute la demi-sphère et réfléchie sur

l'élément sera

$$2\pi a R' \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, F\theta d\theta.$$

Si l'on pose cette quantité égale à

$$2\pi a \mathfrak{R}' \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, d\theta,$$

l'équation

$$R' \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, F\theta d\theta = \mathfrak{R}' \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, d\theta = \tfrac{1}{2} \mathfrak{R}'$$

donnera la valeur de $\mathfrak{R}'$, c'est-à-dire fera connaître ce pouvoir réflecteur moyen qu'il s'agissait de calculer.

Quand on admet ainsi la variation du pouvoir réflecteur avec l'inclinaison, il faut par cela même admettre aussi une loi d'émission différente de celle de Lambert. Dans ce cas, en un mot, la chaleur émise dans toutes les directions par un élément plan a de pouvoir émissif normal n' ne sera plus $2\pi a n' \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, d\theta$, mais bien $2\pi a n' \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, \varphi(\theta) \, d\theta$. Si l'on pose toujours cette quantité égale à $2\pi a \mathfrak{n}' \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, d\theta = \pi a \mathfrak{n}'$, la valeur $\mathfrak{n}' = 2n' \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, \varphi(\theta) \, d\theta$, que l'on obtiendra dans ce cas, sera toujours liée à la valeur de R' précédemment déterminé par la relation $\mathfrak{n}' + \mathfrak{R}' = 1$. En effet, pour toute inclinaison θ, l'on a

$$n' \varphi(\theta) + R' F(\theta) = 1 ;$$

d'où

$$\mathfrak{R}' = 2 \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, R' F\theta d\theta = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta \cos\theta \, [1 - n' \varphi(\theta)] \, d\theta$$

$$= 1 - 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta \cos\theta \, n' \varphi\theta d\theta = 1 - \mathfrak{n}'.$$

Il n'est pas inutile de remarquer que, si dans la plupart des cas on ne peut déterminer exactement les valeurs de $\mathfrak{n}'$ et de $\mathfrak{R}'$, parce qu'on ne connaît pas la forme des fonctions $F(\theta)$ et $\varphi(\theta)$, et que, par suite, les intégrations sont impossibles, on n'en est pas moins assuré qu'elles diffèrent très-peu de n' et de R'. L'expérience apprend, en effet, que les quantités $R'F(\theta)$ et $n'\varphi(\theta)$ demeurent à très-peu près constantes et égales à R' et à n' pour les valeurs de θ inférieures à 60 ou 70 degrés. Or,

$$\int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta\cos\theta R'F(\theta)d\theta = \int_0^{\frac{\pi}{3}} \sin\theta\cos\theta R'F(\theta)d\theta$$
$$+\int_{\frac{\pi}{3}}^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\cos\theta R'F(\theta)d\theta.$$

De même

$$\int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta\cos\theta\, n'\varphi(\theta)d\theta = \int_0^{\frac{\pi}{3}} \sin\theta\cos\theta\, n'\varphi(\theta)d\theta$$
$$+\int_{\frac{\pi}{3}}^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\cos\theta\, n'\varphi(\theta)d\theta.$$

Dans les premiers termes des seconds membres, il faut, d'après ce qui vient d'être dit, regarder $F\theta$ et $\varphi\theta$ comme égaux à l'unité. De quelque manière que varient ensuite ces fonctions dans les seconds termes, comme elles ne deviennent jamais très-grandes, et qu'elles sont multipliées par un facteur $\sin\theta\cos\theta$ qui converge rapidement vers zéro, les variations qui en résultent n'ont qu'une influence très-faible sur le résultat total. Il est facile de vérifier ces conséquences dans le cas du verre, c'est-à-dire dans le cas de la substance pour laquelle le pouvoir réflecteur éprouve le plus grand changement. Comme on connaît pour chaque valeur de θ la valeur numérique de $R'F(\theta)$, on peut trouver

par quadrature la valeur de $\mathfrak{R}'$, et s'assurer qu'elle diffère très-peu de R'.

§ III. — Pour tenir compte de la diffusion dans la solution du problème, il faut écrire qu'un rayon de chaleur qui tombe sur un corps se divise en trois parties : l'une absorbée, l'autre réfléchie régulièrement et l'autre diffuse. On représentera par r' et r les pouvoirs diffusifs du thermomètre et de l'enceinte ; nous les supposerons toujours, comme R' et R, indépendants de l'incidence. De plus, on posera $\rho = R + r$, $\rho' = R' + r'$; enfin on désignera par ω une fraction qui donnera en quelque sorte la mesure de l'angle sous lequel le thermomètre est vu de l'enceinte, et qu'on définira de la manière suivante :

Qu'on suppose décrite, d'un point quelconque I de la surface de l'enceinte comme centre, une sphère de rayon arbitraire ; que, de plus, on imagine un cône ayant son sommet en I et circonscrit au thermomètre : il découpera sur la sphère une zone dont le rapport à la demi-sphère sera ω. Cette fraction ω sera petite quand le thermomètre sera petit et l'enceinte grande ; et l'on conçoit que dans ce cas on pourra simplifier beaucoup les calculs, en négligeant les termes qui auront ω pour facteur.

On cherchera d'abord l'expression de la quantité de chaleur qui, émise par le thermomètre, lui revient et est absorbée par lui. Or on peut la concevoir partagée en groupes de rayons se distinguant les uns des autres par le nombre de réflexions qu'ils auront subies à sa surface ; et il est évident que si l'on a l'expression complète A de la quantité de chaleur qui, partie originairement du thermomètre, y revient avant de s'être réfléchie sur lui, on en déduira très-facilement l'expression de la chaleur qui lui revient après une réflexion à sa surface. Il suffira pour cela de remplacer dans A, E' par A $(R'+r')$, cette dernière expression représentant comme E' de la chaleur venue de tous les points du thermomètre. Or la chaleur E', en se réfléchissant sur l'enceinte, donne RE' à

la réflexion régulière et rE' à la diffusion. Tout ce qui est régulièrement réfléchi tombe sur le thermomètre; de la chaleur diffuse, il lui reviendrait une fraction ω, si par la diffusion elle était distribuée uniformément autour de chaque élément; mais cette distribution uniforme est impossible, si l'on admet comme nous le supposons, la constance du pouvoir réflecteur et la loi de Lambert. Dans ce cas, la fraction de la chaleur diffuse qui revient au thermomètre est, comme on peut s'en convaincre, sensiblement double de ω (1); nous la représenterons par ω'.

Ainsi, il retombe immédiatement sur le thermomètre $(R + \omega' r) E'$; de cette quantité, $n'(R + \omega' r) E'$ est absorbée. La portion diffuse $(1 - \omega') rE'$ retombe sur l'enceinte, donne à la diffusion $r^2 (1 - \omega') E'$, dont une partie $r^2 E' (1 - \omega') \omega' n'$ est absorbée par le thermomètre; tandis que $r^2 E' (1 - \omega')^2$ passe sans le toucher, se joint à la chaleur réfléchie régulièrement $rRE'(1 - \omega')$, et va retomber avec elle sur l'enceinte. Le flux total $rE'(1 - \omega')(R + r - \omega' r)$ qui en résulte, se décompose comme le précédent, donne au thermomètre $r^2 E' (1 - \omega')(R + r - \omega' r) n'\omega'$; et il retombe sur l'enceinte $rE'(1 - \omega')(R + r - \omega' r)^2$; etc.

On voit donc qu'avant toute réflexion à la surface du thermomètre, il y a de rendue à ce dernier une quantité de chaleur exprimée par deux termes : l'un $n' E' (R + \omega' r)$, dépendant de la première réflexion régulière ou irrégulière à la surface de l'enceinte; l'autre, qui disparaîtrait complétement s'il n'y avait pas de diffusion, est la somme des termes

(1) Considérons, en effet, l'émission d'un élément a placé au centre d'une demi-sphère de rayon 1, vers une zone élémentaire de rayon $\sin\theta$. Elle aura pour expression $2\pi a \sin\theta \cos\theta \, d\theta \, ft$. L'émission totale vers la demi-sphère sera $2\pi aft \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin\theta \cos\theta \, d\theta = \pi aft$. Si la chaleur était répandue également, une portion b de l'hémisphère en recevrait une quantité qui serait donnée par la proportion $2\pi : b :: \pi aft : X = \frac{1}{2} abft$; tandis que, dans le cas de l'émission normale, b reçoit $abft$.

d'une progression géométrique dont le premier terme est

$$r^2 E'(1-\omega')\omega' n',$$

et la raison

$$R + r - \omega' r.$$

La valeur de ces deux parties réunies est

$$n'E'\left[R + \omega' r + \frac{r^2(1-\omega')\omega'}{1-(R+r-\omega' r)}\right].$$

La quantité totale de chaleur qui est réfléchie une fois sur le thermomètre est donc, aussitôt après cette première réflexion,

$$E'(R'+r')\left[R + \omega' r + \frac{r^2(1-\omega')\omega'}{1-(R+r-\omega r)}\right],$$

et ce qui en est absorbé par le thermomètre avant seconde réflexion à sa surface,

$$n'E'(R'+r')\left[R + \omega' r + \frac{r^2(1-\omega')\omega'}{1-(R+r-\omega r)}\right].$$

Par conséquent, enfin, la quantité totale de chaleur qui, partie du thermomètre, lui revient, est la somme des termes d'une progression géométrique dont le premier terme est

$$n'E'\left[R + \omega' r + \frac{r^2(1-\omega')\omega'}{1-(R+r-\omega' r)}\right],$$

et la raison

$$(R'+r')\left[R + \omega' r + \frac{r^2(1-\omega')\omega'}{1-(R+r-\omega' r)}\right].$$

Il est évident, à priori, que cette progression est décroissante, puisqu'il ne peut revenir au thermomètre une quantité de chaleur infinie; d'ailleurs il est aisé de voir que la raison est moindre que l'unité. En effet, le premier des deux facteurs dont elle est le produit est nécessairement une fraction; quant au second, il est égal à $\frac{R(1-\rho)+\omega' r}{1-\rho+\omega' r}$, quantité évidemment moindre que 1.

La somme des termes de la progression est

$$n'E'\frac{R(1-\rho)+\omega' r}{(1-\rho)(1-\rho' R)+\omega' r(1-\rho')}.$$

Une fois obtenue l'expression de la quantité de chaleur qui, partie du thermomètre, y revient après réflexion ou diffusion sur l'enceinte, on achèvera le calcul comme dans le cas où l'on négligeait la diffusion. Ainsi, $f(t)$ étant la quantité absolue de chaleur qui, dans le temps pour lequel on calcule l'échange, reviendrait de l'enceinte au thermomètre, si l'équilibre de température était établi, une portion de cette quantité, égale à

$$n'f(t)\frac{R(1-\rho)+\omega' r}{(1-\rho)(1-\rho' R)+\omega' r(1-\rho')}$$

serait primitivement émanée du thermomètre.

L'émission de l'enceinte ne donne donc que

$$ft\left[1-\frac{n'R(1-\rho)+n'\omega' r}{(1-\rho)(1-\rho' R)+\omega' r(1-\rho')}\right].$$

De là il est aisé de conclure que, dans le cas qui nous occupe, la perte réelle du thermomètre est

$$E'\left[1-\frac{n'R(1-\rho)+n'\omega' r}{(1-\rho)(1-\rho' R)+\omega' r(1-\rho')}\right.$$
$$\left.-n'ft\left[1-\frac{n'R(1-\rho)+n'\omega' r}{(1-\rho)(1-\rho' R)+\omega' r(1-\rho')}\right]\right]=Q,$$

ou, en effectuant les calculs,

$$Q=[f(T)-f(t)]\frac{(1-\rho')(1-R)(1-\rho)}{(1-\rho)(1-\rho' R)+\omega' r(1-\rho')}.$$

Cette formule montre que des thermomètres à surface argentée doivent se refroidir à peu près de la même façon

dans toutes sortes d'enceinte, pourvu qu'elles n'aient pas un pouvoir réflecteur régulier supérieur à 0.60 ou 0,70.

En effet, la valeur de Q peut s'écrire

$$Q = [fT - ft][1-\rho'] \frac{1-R}{1-\rho' R + \omega' r \dfrac{1-\rho'}{1-\rho}}.$$

D'après ce qu'on sait de l'extrême faiblesse du pouvoir émissif de l'argent, $\frac{1-\rho'}{1-\rho}$ est au plus égal à 1, et ordinairement $\omega' r$ est une fort petite fraction. Comme, du reste, ρ' égale 0,97 environ, toutes les fois que R ne sera pas très-voisin de l'unité, le facteur fractionnaire qui entre dans l'expression de Q sera lui-même fort voisin de 1.

La différence serait encore moindre si $\omega' r$ était tout à fait négligeable. Enfin, il ne faut pas oublier que, dans les expériences qui ont manifesté le fait qui ressort ici de l'expression de Q, l'action de l'air tendait encore très-énergiquement à faire disparaître les petites inégalités que pouvaient amener, dans les temps des refroidissements que l'on comparait, de petites différences dans les pertes de chaleur par voie de simple rayonnement.

Le plus souvent, dans les expériences de refroidissement, ω, et par suite ω', est très-petit; alors la formule devient simplement

$$(\alpha) \qquad Q = [fT - ft] \frac{(1-\rho')(1-R)}{1-\rho' R}.$$

On y serait arrivé très-simplement en négligeant de suite les termes en ω' dans le calcul de la quantité de chaleur qui, partie originairement du thermomètre, lui revient après une ou plusieurs réflexions sur l'enceinte, et en appliquant ensuite au calcul de la chaleur qui vient de celle-ci la méthode qu'on a employée pour établir la formule générale. Mais cette marche plus rapide n'eût pas été à l'abri d'objections, puisque le nombre des termes en ω' est illimité, et qu'on ne voit pas immédiatement si,

malgré la petitesse absolue de chacun d'eux, leur somme n'a pas une influence sensible. Il fallait donc logiquement obtenir l'expression de cette somme.

§IV. — On remarquera que, dans les calculs précédents, on a supposé que, si d'un point de l'enceinte émanent en tous sens cent rayons de chaleur diffuse, la portion de cette chaleur qui retombera sur le thermomètre central sera la même, quelle qu'ait été son incidence sur l'enceinte. Mais il est aisé de se convaincre que, dans le cas où le thermomètre est fort petit, le résultat est indépendant de cette hypothèse; il l'est même de toute forme particulière de loi de réflexion régulière ou irrégulière. Seulement, si l'on admet une variation dans le pouvoir réflecteur, la quantité ρ' représente une sorte de moyenne entre les valeurs que prend, sous l'incidence normale et sous l'incidence 90 degrés, la somme des pouvoirs réflecteurs et diffusifs du thermomètre. $1-\rho'$ est toujours le rapport entre ce que le thermomètre émet et ce qu'il émettrait s'il ne réfléchissait aucunement la chaleur; mais ce n'est plus le pouvoir émissif normal tel qu'on le mesure d'ordinaire.

D'après tout ce qui a été dit précédemment, il suffit évidemment, pour établir la généralité de la formule (α), de faire voir que l'expression de la quantité de chaleur qui, partie du thermomètre, y revient, est $E'\dfrac{R}{1-\rho' R}$.

Soient toujours R et r les pouvoirs réflecteurs et diffusifs normaux de l'enceinte, c'est-à-dire les pouvoirs réflecteurs et diffusifs pour des rayons qui tombent sous des angles compris entre 0 et $\frac{\varphi}{2}$, φ étant celui sous lequel on voit le thermomètre d'un point quelconque de l'enceinte. Appelons, de plus, $\omega' r$ la portion d'un flux de chaleur tombant normalement sur l'enceinte qui retourne au thermomètre par diffusion. Le thermomètre émet une quantité de chaleur E', l'enceinte en réfléchit régulièrement RE', et irrégulièrement une portion rE'. Une partie de cette dernière, représentée par $\omega' r$E',

tombe sur le thermomètre, qui absorbe ainsi, après cette première réflexion régulière ou irrégulière sur l'enceinte, $n'(\mathrm{R}+\omega' r)\mathrm{E}'$. La portion $(1-\omega')r\mathrm{E}'$ de chaleur diffuse qui n'a pas touché le thermomètre, retombe sur l'enceinte. Soit $(1-\omega')rr_1\mathrm{E}'$ ce que l'enceinte en réfléchit irrégulièrement, et $\omega_1(1-\omega')rr_1\mathrm{E}'n'_1$ ce que le thermomètre en absorbe; la portion qui passe sans le toucher, $rr_1(1-\omega')(1-\omega_1)\mathrm{E}'$ se joint à la chaleur qui s'est régulièrement réfléchie à la deuxième incidence sur l'enceinte, savoir, $r(1-\omega')\mathrm{E}'\mathrm{R}_1$, et le flux total qui en résulte $r\mathrm{E}'(1-\omega')(\mathrm{R}_1+r_1-\omega_1 r_1)$, se comportant comme le flux primitif $r\mathrm{E}'(1-\omega')$, donne au thermomètre

$$n'_2\, r\mathrm{E}'(1-\omega')(\mathrm{R}_1+r_1-\omega_1 r_1)\omega_2 r_2,$$

tandis qu'il retombe sur l'enceinte

$$r\mathrm{E}'(1-\omega')(\mathrm{R}_1+r_1-\omega_1 r_1)(\mathrm{R}_2+r_2-\omega_2 r_2)\ldots.$$

En donnant ainsi à chaque nouvelle incidence sur l'enceinte des indices différents à R, r et ω, nous laissons à la question toute la généralité possible; et l'expression absolue de la chaleur qui, partie du thermomètre, lui revient avant toute nouvelle réflexion à sa surface, et est absorbée par lui, est égale à

$$n'\mathrm{E}'(\mathrm{R}+\omega' r)+\mathrm{E}'r(1-\omega')\left\{\begin{array}{l} n'_1\omega_1 r_1+n'_2\omega_2 r_2(\mathrm{R}_1+r_1-\omega_1 r_1) \\ \quad +n'_3\omega_3 r_3(\mathrm{R}_1+r_1-\omega_1 r_1)(\mathrm{R}_2+r_2-\omega_2 r_2) \\ \quad +n'_4\omega_4 r_4(\mathrm{R}_1+r_1-\omega_1 r_1)(\mathrm{R}_2+r_2-\omega_2 r_2)(\mathrm{R}_3+r_3-\omega_3 r_3)+ \end{array}\right.$$

La série entre accolades est nécessairement plus petite que 1 et très-convergente; son terme général ne diffère que très-peu de $n'_1\omega_1 r_1(\mathrm{R}_1+r_1-\omega_1 r_1)^{n-1}$; et l'on pourra toujours égaler la somme à une expression de la forme $\dfrac{n'\omega'' r''}{1-(\mathrm{R}''+r''-\omega'' r'')}$, ω'' étant une fraction qui décroît indéfiniment vers zéro, en même temps que l'angle sous lequel on voit le thermomètre de l'enceinte, et les valeurs de R'' et r'' différant toujours fort peu de R et r.

En un mot, la portion de la chaleur émise par le thermomètre, qui lui revient avant toute nouvelle réflexion à sa surface et est absorbée par lui, est égale à

$$n'E'\left[R+\omega' r+\frac{rr''(1-\omega')\omega''}{1-(R''+r''-\omega'' r'')}\right].$$

En même temps il se réfléchit sur lui une quantité qui, ajoutée à celle-ci, reproduit E', c'est-à-dire

$$\rho' E'\left[R+\omega' r+\frac{rr''(1-\omega')\omega''}{1-(R''+r''-\omega'' r'')}\right].$$

Ce flux se comporte comme de la chaleur émise par le thermomètre, et il n'y a pas d'erreur sensible à supposer qu'avant nouvelle réflexion sur le thermomètre, il lui rend

$$n'\rho' E'\left[R+\omega' r+\frac{rr''(1-\omega')\omega''}{1-(R''+r''-\omega'' r'')}\right]^2.$$

En un mot, la proportion de chaleur qui, partie du thermomètre, lui revient, est la somme des termes d'une progression dont le premier terme est

$$E'\left[R+\omega' r+\frac{rr''(1-\omega')\omega''}{1-(R''+r''-\omega'' r'')}\right],$$

et la raison

$$\rho'\left[R+\omega' r+\frac{rr''(1-\omega')\omega''}{1-(R''+r''-\omega'' r'')}\right].$$

Ou bien, en posant

$$R''+r''=\rho'',$$

on aura, pour le premier terme,

$$E'\frac{[R+\omega' r-R\rho''+R\omega'' r''-\omega' r\rho''+\omega'\omega'' rr''+rr''(1-\omega')\omega'']}{1-(R''+r''-\omega'' r'')},$$

ou

$$E'\frac{[(R(1-\rho'')+\omega' r]+\omega'' r''\rho-\omega' r\rho''}{1-\rho''+\omega'' r''},$$

pour la raison,

$$\rho'\frac{[R(1-\rho'')+\omega' r]+\omega'' r''\rho-\omega' r\rho''}{1-\rho''+\omega'' r''};$$

et pour la somme,

$$E' \frac{R(1-\rho'') + \omega' r + \omega'' r'' \rho - \omega' r \rho''}{(1-\rho'')(1-\rho' R) + \omega'' r'' - \omega' r \rho' + \rho' \omega' r \rho'' - \omega'' r'' \rho \rho'},$$

ou simplement $\frac{E'R}{1-\rho' R}$, si l'on y néglige tous les termes qui ont en facteur ω' ou ω''. Et c'est là tout ce qu'il fallait établir.

Nous avons considéré dans ce qui précède le cas où le thermomètre est placé au centre d'une enceinte sphérique; des calculs analogues peuvent se faire en admettant d'autres formes d'enceintes. On verrait, par exemple, que si, le thermomètre étant placé à l'un des foyers d'un ellipsoïde, on négligeait la chaleur qui lui revient par diffusion, l'expression de la vitesse de son refroidissement serait

$$[f(T) - f(t)] \times \frac{(1-\rho')(1-R^2)}{1-\rho' R^2}.$$

Des échanges de chaleur entre un thermomètre et une source placés l'un et l'autre dans une enceinte à température constante.

§ I. — Lorsque dans une enceinte noire à température invariable t, on introduit un thermomètre à même température et un corps plus chaud ou plus froid, mais maintenu toujours au même degré T, le thermomètre s'échauffe ou se refroidit, et, par suite des échanges réciproques de chaleur, il atteint une température finale θ, dont la valeur, fonction de T et t, dépend aussi du pouvoir émissif E' de sa surface, de celui E de la source, et de leurs formes, grandeurs et distances réciproques.

C'est la relation qui existe entre ces différentes quantités, que nous nous proposons de calculer.

Pour cela, nous supposerons d'abord que tous les corps en présence sont à même température. Dans ce cas, la perte que le thermomètre éprouvera par émission dans une direction quelconque sera exactement compensée par l'absorption d'une égale quantité de chaleur, qui, marchant en sens contraire, lui reviendra dans cette même direction. Ce

principe, traduit en calcul, conduit à une équation de condition importante pour la solution du problème qui nous occupe, et que nous allons d'abord établir.

Soient Bft ce que le thermomètre, s'il était noirci, enverrait de chaleur vers la source, et Aft ce que, dans les mêmes circonstances, il enverrait à l'enceinte. Ces deux quantités deviennent, lorsque son pouvoir émissif est E', $E'Bft$ et $E'Aft$. Pour compenser ces pertes :

1°. L'enceinte lui renvoie directement une quantité de chaleur Aft dont il absorbe $E'Af(t)$.

2°. La source émet vers lui $EBf(t)$ dont il absorbe $E'EBft$.

3°. Enfin, il lui revient un certain nombre de rayons qui, partis originairement de sa surface, de celle de la source ou de celle de l'enceinte, ne sont absorbés par lui qu'après un nombre plus ou moins grand de réflexions successives. Nous allons tâcher de les grouper de la façon la plus commode pour le calcul.

1°. Le flux de chaleur $E'Bf(t)$ que le thermomètre émet vers la source n'est pas tout entier perdu pour lui : il lui en revient une certaine fraction K' qu'il absorbe partiellement. $E'^2K'Bf(t)$ sera l'expression de la quantité ainsi absorbée.

2°. Puisque le thermomètre n'absorbe, à la première incidence, qu'une fraction E' de la chaleur $EBf(t)$ que la source émet vers lui, il en réfléchit nécessairement une portion $(1-E')EBf(t)$, qui va en partie retomber sur la source, d'où elle revient au thermomètre, etc., etc. ; et celui-ci, par suite de ces retours successifs, en absorbe une fraction $E'(1-E')EBf(t)K''$.

3°. Enfin, nous appellerons $E'Kf(t)$ la somme des rayons qui, partis originairement de l'enceinte, sont absorbés par le thermomètre après une ou plusieurs réflexions à sa surface ou à celle de la source.

Les valeurs des quantités K, K', K'' ne pourront en général se calculer que difficilement : elles seront fonctions de E et de E'; mais il arrive souvent qu'on n'a pas besoin de leur expression *complète*.

En tout cas, pour que le rayonnement du thermomètre vers la source soit exactement compensé, on devra avoir

$$E'Bf(t) = EE'Bf(t) + E'^2BK'f(t) + E'(1-E')EBK''f(t) + KE'ft,$$

ou

$$B(1 - E - E'K' - EK'' + EEK'') = K.$$

Telle est l'équation de condition que nous nous proposions d'abord d'obtenir.

Les détails dans lesquels nous sommes entrés pour y arriver vont nous permettre d'écrire immédiatement la relation générale qui fait connaître la température finale θ en fonction de T et t, et des coefficients que nous venons de définir.

La valeur de ces coefficients ne dépendant en effet, en aucune façon, des températures des corps en présence, on voit que, quand le thermomètre sera parvenu à son degré final θ, ce qu'il émettra vers l'enceinte sera $AE'f(\theta)$, vers la source $BE'f(\theta)$; pour compenser ces pertes, l'enceinte lui enverra directement ou indirectement une quantité de chaleur $(A+K)f(t)$, dont il absorbera $E'(A+K)f(t)$. La source lui donnera, soit directement, soit après une série de réflexions, $E'[EBf(T) + (1-E')EBK''f(T)]$.

Enfin, de la chaleur qu'il a émise vers la source, une partie lui revient, et le gain qu'il fait de ce côté est égal à $E'^2BK'f(\theta)$.

L'équation d'équilibre est donc, si l'on tient compte de la valeur de K, et si l'on remarque que $A+B$ doit égaler l'unité,

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} [f(\theta) - f(t)][1 - E'BK'] \\ = EB[f(T) - f(t)](1 + K'' - E'K''); \end{array} \right.$$

quand $E' = 1$, c'est-à-dire quand le thermomètre est noir, les termes en K'' disparaissent.

Quant au terme en K', si l'on se rappelle qu'il exprime la fraction de la chaleur émise par le thermomètre vers la source qui est de nouveau absorbée par lui après réflexion

sur la surface de cette dernière, on verra : 1° que $K' = 0$ si la source est noire ; 2° que si elle a un pouvoir réflecteur quelconque et une forme plane ou convexe, à moins que le thermomètre ne soit très-gros et très-voisin, le terme en BK' sera négligeable devant l'unité.

Dans ce cas, et au degré d'approximation que peuvent donner les expériences (comme $f\theta - ft$ est sensiblement proportionnel à $\theta - t$), on voit que les excès stationnaires de température du thermomètre sont proportionnels aux valeurs de E. C'est ce que l'on admet ordinairement, et ce que nous avons fait aussi dans ce Mémoire, pages 372 et suivantes, pages 393 et suivantes ; mais en rigueur, on voit que cette proportionnalité n'est pas géométriquement exacte, et les pouvoirs émissifs ainsi calculés sont théoriquement un peu trop forts.

§ II. — L'équation générale (1) s'applique aisément à la discussion d'une expérience publiée par Ritchie (*Journ. of the roy. Inst.*, n° 4, page 305), et reproduite dans les différents Traités de physique comme démontrant la proportionnalité des pouvoirs émissifs et absorbants. Voici comment elle est décrite :

« Aux deux extrémités d'un tube de verre recourbé deux fois à angle droit, se trouvent fixés deux cylindres de fer-blanc très-minces, de 8 à 10 centimètres de haut et de $2^{\text{cent}},5$ d'épaisseur, le tout formant un gros thermomètre différentiel. La partie horizontale du tube a 30 centimètres de long, les branches recourbées 9 centimètres de haut. Elles s'élargissent au point de jonction avec les réservoirs. Au milieu de l'intervalle qui sépare ces dernières se trouve placé, sur un support en bois, un cylindre creux de mêmes forme et dimension, plein d'eau chaude. L'une de ses faces est noire, l'autre métallique, et l'on a pris soin de noircir la base intérieure de celui des réservoirs qui regarde la partie brillante de la source, en laissant, au contraire, l'éclat métallique à la base interne de l'autre cylindre. La colonne liquide reste immobile : d'où l'on conclut la proportionnalité des pouvoirs émissifs et absorbants. »

Or il est aisé de voir que si chaque réservoir avait dans toute son étendue même état de surface, les températures finales acquises par l'un et l'autre, sous la seule influence des échanges par voie de rayonnement, seraient différentes. En effet, l'équation citée, appliquée au cas où le thermomètre est noir et la source quelconque, devient

$$[f(\theta)-f(t)](1-\mathrm{K}'\mathrm{B})=\mathrm{EB}[f(\mathrm{T})-f(t)].$$

Si, au contraire, le thermomètre a un pouvoir émissif E, la source étant noire, et toutes les autres conditions d'ailleurs identiques, on a

$$[f(\theta_1)-f(t)]=\mathrm{B}[f(\mathrm{T})-f(t)];$$

et bien évidemment θ_1 diffère de θ.

Le cas que nous venons de considérer n'est pas tout à fait celui qui nous occupe. Dans l'expérience de Ritchie, en effet, le pourtour de chaque réservoir était métallique, ainsi que l'une des bases; l'autre était noire. Pour voir ce qui doit arriver alors, désignons par $\mathrm{A}_1\varepsilon f\theta$ ce qu'émet vers l'enceinte la face postérieure d'un des deux réservoirs, supposée de pouvoir émissif ε; par $\mathrm{A}_2\varepsilon' f\theta$ ce qui sort de son pourtour; par $\mathrm{A}_3\mathrm{E}'f(\theta)$ ce que sa base antérieure émet vers l'enceinte, et par $\mathrm{BE}'f(\theta)$ ce qu'elle envoie à la source: l'équation d'équilibre sera, d'une manière générale,

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathrm{A}_1\varepsilon(f\theta-ft)+\mathrm{A}_2\varepsilon'(f\theta-ft)+\mathrm{A}_3\mathrm{E}'(f\theta-ft)\\ &+\mathrm{BE}'(f\theta-ft)(1-\mathrm{E}'\mathrm{K}')\\ &=\mathrm{EE}'\mathrm{B}[f(\mathrm{T})-f(t)](1+\mathrm{K}''-\mathrm{E}'\mathrm{K}''). \end{aligned}\right.$$

Dans l'expérience, pour avoir la température de l'un des réservoirs, il faut supposer $\varepsilon=\varepsilon'=\mathrm{E}$, et $\mathrm{E}'=1$; alors l'équation (2) devient

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} &(\mathrm{A}_1+\mathrm{A}_2)\mathrm{E}[f(\theta)-f(t)]+\mathrm{A}_3[f(\theta)-f(t)]\\ &\quad+\mathrm{B}[f\theta-ft](1-\mathrm{K}')=\mathrm{EB}[f(\mathrm{T})-f(t)] \end{aligned}\right.$$

Pour avoir la température de l'autre réservoir, il faut poser

$$\varepsilon=\mathrm{E}=1,\quad \mathrm{K}''=0,\quad \mathrm{K}'=0,\quad \varepsilon'=\mathrm{E}'=\mathrm{E};$$

et l'on a

$$A_1[f(\theta)-f(t)]+A_2E[f(\theta)-f(t)]+A_3E[f(\theta)-f(t)] \\ +BE[f(\theta)-f(t)]=BE[f(T)-f(t)],$$

ou bien, en remarquant que $A_3+B=A_1$,

$$(4)\left\{\begin{array}{l}(A_1+A_2)E[f(\theta)-f(t)]+A_1[f(\theta)-f(t)] \\ \quad =BE[f(T)-f(t)].\end{array}\right.$$

Or les deux équations (3) et (4), en y supposant à T et t les mêmes valeurs, ne donnent une même valeur à θ que si l'on suppose dans (3) K' négligeable devant l'unité. Dans ce cas, comme $A_3+B=A_1$, le premier membre de (3) et celui de (4) deviennent identiques. Dans l'expérience de Ritchie, il est douteux que K' soit négligeable, à cause de la grandeur des bases en regard et de leur faible distance.

§ III. — Dans un assez grand nombre d'expériences, c'est à l'aide d'un miroir que se font les échanges de chaleur entre la source et le thermomètre soumis à son action. La marche de raisonnement que nous avons précédemment suivie permet d'en apprécier aisément l'influence. Pour le faire voir, nous supposerons le thermomètre noir; nous appellerons E le pouvoir émissif du miroir, E' celui de la source. $Af(t)$, $Bf(t)$ et $B'f(t)$ seront les quantités de chaleur que le thermomètre supposé à la température t envoie à l'enceinte, au miroir et à la source. L'enceinte lui renverra directement $Af(t)$ et $\alpha f(t)$ après une ou plusieurs réflexions régulières ou irrégulières à la surface du miroir et de la source; le miroir lui enverra directement $BEf(t)$, et $\beta Ef(t)$ après réflexions ou diffusions simples ou multiples; la source lui donnera de même $E'(B'+\gamma')f(t)$, $E'B'f(t)$ représentant son émission directe vers lui; enfin, de la chaleur qu'il émet vers le miroir il lui reviendra une portion que nous appellerons $BK''f(t)$, et de celle qu'il émet vers la source il lui reviendra de même $B'K''_1f(t)$. D'après ces définitions, pour que l'équilibre subsiste, tout étant originairement à la même température t, on devra avoir

$$B(1-E)+B'(1-E')=\alpha+E\beta+E'\gamma+BK''+B'K''_1.$$

Si maintenant on suppose la source à la température T, le thermomètre atteindra une température θ, et l'on aura, entre t, θ, T et les autres coefficients précédemment définis, la relation

$$A f(\theta) + B f(\theta) + B' f(\theta) = A f(t) + E f(t)(B + \beta)$$
$$+ \alpha f(t) + E'(B' + \gamma') f(T) + (BK'' + B'K''_1) f(\theta),$$

$$(A + B + B')(f\theta - ft) = f(\theta) - f(t) = E'(B' + \gamma')[f(T) - f(t)]$$
$$+ (BK'' + B'K''_1)(f\theta - ft),$$

$$(5) \quad (f\theta - ft)(1 - BK'' - B'K''_1) = E'(B' + \gamma')[f(T) - f(t)].$$

Si l'on fait quelque attention à la manière dont nous avons défini γ', on voit qu'il représente la fraction totale de la chaleur émise par la source vers le miroir qui tombe sur le thermomètre. C'est par ce terme surtout qu'est représenté, dans notre formule, le pouvoir réflecteur du miroir.

Si l'on suppose la source sans pouvoir réflecteur, E' devient égal à 1, et K''_1 est zéro; l'équation devient

$$(6) \qquad [f(\theta) - f(t)](1 - BK'') = (B' + \gamma')[f(T) - f(t)].$$

BK'' est souvent fort petit, surtout si le miroir est plan et si la perpendiculaire abaissée du thermomètre sur sa direction ne rencontre que son prolongement, puisque alors c'est seulement par diffusion qu'il peut lui revenir quelques-uns des rayons émis de sa surface. Si l'on néglige complétement la diffusion, BK'' disparaît; de plus, le rapport de B' à γ' n'est autre chose que celui qui existe entre la quantité de chaleur envoyée directement par la source au thermomètre et celle qu'elle lui envoie par réflexion sur le miroir. $\frac{\gamma'}{B'}$ peut donc s'exprimer simplement en fonction du pouvoir réflecteur régulier du miroir et des distances du thermomètre à la source et à son image réfléchie dans le miroir. Si l'on appelle ces distances d et d', on aurait, d'après la loi du décroissement de l'intensité de la chaleur avec la distance $B' f(t) \frac{d^2}{d'^2}$ pour expression de la chaleur que la source enverrait au thermomètre à la distance d',

et, par suite, en appelant R le pouvoir réflecteur du miroir,

$$\gamma' = B' \frac{d^2}{d'^2} R.$$

L'équation d'équilibre devient alors

$$f(\theta) - f(t) = B' \left(1 + \frac{d^2}{d'^2} R\right) [f(T) - f(t)],$$

et montre dans quel rapport le miroir accroît l'action de la source.

Dans les expériences où l'on se propose de déterminer les pouvoirs réflecteurs, la petitesse du miroir et son orientation rendent BK″ absolument négligeable. La diffusion ne peut avoir qu'une influence insignifiante, vu la petitesse du thermomètre, et l'on peut regarder alors γ' comme ne dépendant que du pouvoir réflecteur régulier du miroir et lui étant proportionnel. De plus, alors, la source est cachée, et le terme B′ $(fT - ft)$ qui représente son action directe disparaît. On a donc simplement

(7) $$f(\theta) - f(t) = c\mathbf{R}[f(T) - f(t)].$$

Cette équation montre déjà que $f\theta - ft$ est proportionnel à R. Enfin, il est aisé de voir que le coefficient c n'est autre chose que celui par lequel il faudrait multiplier $f(T)$ pour avoir l'expression de la quantité de chaleur que la source enverrait au thermomètre si elle rayonnait librement vers lui, à une distance égale à la somme de la distance qui la sépare du miroir, et de celle du miroir à ce thermomètre. C'est précisément ce qui se trouve réalisé dans les expériences que nous avons décrites. En effet, on enlevait le miroir, et on ramenait la pile sur l'axe général de l'appareil en tournant l'alidade qui la soutenait; l'équation d'équilibre devenait donc

(8) $$(f\theta - ft) = c[f(T) - f(t)].$$

Ces deux équations (7) et (8), qui sont les formes très-simples que prend dans les cas que nous venons d'examiner la relation générale (5), justifient pleinement les deux méthodes que nous avons employées pour la détermination des pouvoirs réflecteurs.

MÉMOIRE SUR LA FUSION DU PHOSPHORE;

PAR M. ED. DESAINS.

(Présenté à l'Académie des Sciences le 20 juillet 1846.)

Je me suis proposé, dans ce travail, de déterminer le point de fusion du phosphore, sa chaleur latente et sa chaleur spécifique à l'état liquide.

Point de fusion du phosphore.

Pour déterminer la température à laquelle le phosphore se solidifie, il faut le fondre dans un tube sous une mince couche d'eau, placer un thermomètre au milieu, et le laisser refroidir, en ayant soin de l'agiter dès qu'il arrive à 42 ou 43 degrés. Alors il se fige, et la température remonte jusqu'au point de solidification. Si l'on ne prenait la précaution d'agiter, le phosphore pourrait descendre à 15 et 20 degrés au-dessous de ce point, et alors la chaleur latente qu'il dégage en se solidifiant ne serait pas suffisante pour l'y faire remonter. Le degré auquel s'arrêterait le thermomètre dépendrait de celui auquel le phosphore serait descendu avant de se figer et des pertes de chaleur occasionnées par les corps environnants.

En prenant la précaution d'agiter dès que le liquide s'est refroidi de 1 ou 2 degrés au-dessous du point où il doit se solidifier, alors il remonte à un degré toujours le même, et que l'on peut connaître avec exactitude. A cette précaution indispensable, j'en ai ajouté, dans plusieurs expériences, une autre qui l'est moins, et qui consiste à laisser refroidir le tube dans une grande masse d'eau portée d'abord à la même température que lui, et qui se refroidit simultanément. De cette manière, le refroidissement total

est plus lent, et la température plus égale dans les différents points du phosphore. J'ai trouvé, en opérant ainsi sur du phosphore récemment distillé :

21 mai 1844..... 44°,17;
22 mai 1844..... 44°,18.

Le thermomètre que j'employais avait été soigneusement vérifié; il portait les degrés 0 et 100 de la glace fondante et de l'eau bouillante, et l'intervalle était divisé en graduations arbitraires dont chacune valait à peu près $\frac{1}{3}$ de degré, et pouvait se subdiviser à l'œil en fractions plus petites, en sorte que les erreurs de lecture ne doivent pas dépasser $\frac{1}{15}$ ou $\frac{1}{20}$ de degré. J'ai toujours corrigé la température observée de l'influence de l'air sur la tige. Deux ans après, j'ai opéré sur le même phosphore conservé sous l'eau et non distillé de nouveau, avec un autre thermomètre divisé en cinquièmes de degré, que l'on pouvait aussi subdiviser facilement, et cette fois j'ai laissé le tube se refroidir dans l'air; j'ai trouvé le 4 mars 1846, 44°,17.

J'ai essayé aussi de déterminer directement la température à laquelle le phosphore se fond sans la supposer à priori la même que celle à laquelle il se solidifie. J'ai introduit le tube à phosphore dans un baquet plein d'eau que j'échauffais peu à peu avec de l'eau plus chaude; la grande masse de cette eau rendait son refroidissement très-lent, et me permettait ainsi d'entretenir plus facilement la température du phosphore à un degré constant. Dans une expérience faite sur le même phosphore que les précédentes, le 20 mai 1844, il se liquéfia tout entier, quoique sa température ne se fût pas élevée au-dessus de 44°,28; mais il commença à se figer par agitation quand il fut refroidi à 44°,10. Ainsi le point de fusion est inférieur à 44°,28, et celui de solidification n'est pas inférieur à 44°,10. On peut donc conclure qu'il n'y a pas une différence appréciable

entre ces deux points, et en prenant la moyenne 44°,19, on retombe sur la température déjà trouvée.

Une autre expérience fut faite de la même manière sur du phosphore du commerce qui paraissait pur, mais que je n'avais pas distillé. Il se fondit sans que la température s'élevât au-dessus de 44°,34, et se solidifia à 44°,32. Ici encore point de différence entre les températures de fusion et de solidification; et, de plus, on voit que pour le beau phosphore du commerce et le phosphore distillé, ces températures sont à peu près les mêmes.

On peut, je crois, d'après ce qui précède, et en s'arrêtant aux dixièmes de degré, fixer à 44°,2 les points de fusion et de solidification du phosphore distillé.

Rapport entre les chaleurs spécifiques du phosphore à l'état solide et à l'état liquide.

En laissant refroidir sans l'agiter le phosphore liquide, je l'ai vu souvent s'abaisser avant de se solidifier à 28, 26 et même 22 degrés; alors il se figeait spontanément et se réchauffait, mais jamais, comme je l'ai déjà dit, jusqu'à 44 degrés. Ensuite, devenu solide, il se refroidissait de nouveau dans le milieu extérieur, et repassait par les mêmes degrés par lesquels il était déjà passé lorsqu'il était liquide. En comparant les temps d'un même refroidissement dans ces deux états, on en pouvait conclure le rapport cherché entre les deux chaleurs spécifiques avec d'autant plus d'exactitude que toutes les circonstances extérieures étaient plus rigoureusement les mêmes. J'ai trouvé, en opérant ainsi, que solide ou liquide, le phosphore se refroidissait également vite entre 30 et 22 degrés; j'en ai conclu qu'il avait dans ces deux états même chaleur spécifique. Voici les détails de ces expériences.

Le phosphore était placé dans un petit tube de laiton à peu près cylindrique de 10 centimètres de profondeur, et

2cent,6 de diamètre ; une mince couche d'eau le recou-
it, un bouchon fermait le tube en haut, et portait un
rmomètre dont le réservoir descendait au milieu du
»sphore. Dans plusieurs expériences, le tube était sus-
ıdu au centre d'un bocal de verre librement ouvert à sa
tie supérieure et posé sur une table au milieu de l'air;
ıs d'autres, il était introduit au centre d'un ballon sphé-
ıe de cuivre entouré d'une grande masse d'eau, et fermé
un bouchon qui laissait cependant une communication
isante entre l'air intérieur et l'air du dehors.

Jn thermomètre donnait la température de l'air exté-
ır au bocal dans le premier cas, et de l'eau dans le se-
d. Le tube contenant le phosphore fondu étant introduit
ı place, j'observais avec un chronomètre l'heure où le
rcure du thermomètre passait sous les différents traits.
i obtenu ainsi le 25 mars 1846, avec du phosphore non
tillé :

Heures.	Température du phosphore.	Heures.	Température de l'air.
h m s	o	h m	o
A 10.56.5	39,18	A 10.51 ...	10,28
58.25 ...	36,13	11.35 ...	10,68
11. 2.7	32,05		
15.0	22,88		
17.7	21,86		
18.35	Il se fige		
19.35	39,18		
20.12	39,69		
21.0	39,18		
21.54	38,16		
22.40	37,15		
23.28	36,13		
24.15	35,11		
25.5	34,09		
25.59 ...	33,07		
26.56	32,05		
39.47	22,88		

Pour se refroidir de 32°,05 à 22°,88, le phosphore liquide a mis 12^{m} 53^{s}, et le phosphore solide 12^{m} 51^{s}.

Il y a donc égalité entre ces deux temps. Mais cette égalité ne subsiste pas entre 39 et 32 degrés, et il faut en donner la raison. D'abord le phosphore solide se refroidit très-lentement, et même sa vitesse de refroidissement augmente à mesure que la température baisse. Car il met à se refroidir de 39°,18 à 38°,16, 54 secondes; de 38°,16 à 37°,15, 46 secondes.

Cette anomalie prouve que le liquide ne s'est pas solidifié tout entier subitement, que quelques restes se figent encore pendant deux ou trois minutes; la température monte tant que la quantité qui se solidifie pendant un instant dégage plus de chaleur que le milieu n'en prend. Quand, au contraire, le milieu en enlève plus que la chaleur latente n'en fournit dans le même temps, il y a un refroidissement qui s'accélère à mesure qu'il y a moins de chaleur dégagée par la solidification; quand tout le corps est devenu solide, il se refroidit alors suivant la loi ordinaire d'une vitesse qui diminue en même temps que l'excès de température. Ainsi il met, de

36°,13	à	35°,11	47^{s}
35,11	à	34,09.....	50
34,09	à	33,07.....	54

Toutefois le phosphore ainsi solidifié descend de 36°,13 à 32°,05 en 3^{m} 28^{s}, tandis que le phosphore liquide parcourait le même intervalle en un temps plus long, savoir, en 3^{m} 42^{s}. Les mêmes phénomènes se sont représentés dans les autres expériences: toujours le phosphore, après la solidification, offre d'abord un refroidissement très-lent, dont l'anomalie est due à la chaleur latente qui se dégage encore; puis après il se refroidit plus vite qu'il ne faisait, liquide, pour les mêmes températures; et quand il est arrivé à 30 ou 32 degrés, alors son refroidissement est le même qu'il

était à l'état liquide. Ainsi, j'ai trouvé, le 27 mars 1846, pour le refroidissement du même phosphore liquide :

	h m s	o
A	9.41.12.........	39,18
	51. 8.........	28,99
	57.12.........	24,92
	58.15.........	Il se fige
	59.55.........	40,89
	10. 2.5.........	39,18
	11.16.........	28,99
	17.17.........	24,92

On voit que liquide, il a mis, de 39°,18 à 28°,99, 9m.56s
et solide, il a mis, de 39,18 à 28,99, 9.11
Tandis que liquide, il met, de 28,99 à 24,92, 6.4
et solide, il met, de 28,99 à 24,92, 6.1

Je regarde 6m4s et 6m1s comme des temps égaux. Dans une autre expérience, faite le 19 mai 1846, au milieu d'un grand ballon de cuivre entouré d'eau, avec du phosphore distillé, et en recouvrant d'un peu d'huile la mince couche d'eau sous laquelle il était fondu, pour en arrêter l'évaporation, j'ai trouvé :

h m s	o	h m s	o
9.54.25...	38,13	10.13.30...	42,01
10. 3.28...	29,95	17.31...	38,13
4.57...	28,94	25.49...	29,95
10.8....	25,89	27.15...	28,94
11.45...	Il se fige	32.25...	25,89

Ainsi le phosphore liquide descend de 38°,13 à 29°,95 en 9m.3s
de 29,95 à 25,89 en 6.40
de 28,94 à 25,89 en 5.11
Et le solide descend de 38,13 à 29,95 en 8.18
de 29,95 à 25,89 en 6.36
de 28,94 à 25,89 en 5.10

Le refroidissement du solide, d'abord plus rapide, devient donc le même que celui du liquide quand la température s'est abaissée à 29 ou 30 degrés.

Ces expériences, et d'autres semblables que je ne citerai pas, démontrent que depuis environ 30 degrés jusqu'aux plus basses températures auxquelles on ait pu les comparer, les refroidissements du phosphore liquide ou solide sont les mêmes, et que, partant, leurs chaleurs spécifiques sont égales. Mais à quoi peut tenir cet autre fait non moins constant, qu'au-dessus de 30 ou 32 degrés la vitesse du phosphore solide est un peu plus grande? L'observation suivante en donne, je crois, l'explication.

Dans l'expérience du 27 mars, en même temps qu'il y avait un thermomètre au milieu du phosphore, un autre, à petit réservoir, était placé dans la couche d'eau qui recouvrait le phosphore. Pendant la période de liquidité, l'eau était un peu plus chaude que le phosphore; la différence de température, qui était d'environ 1 degré vers $9^h 42^m$, allait en diminuant avec le temps, et à l'époque de la solidification n'était plus guère sensible. La chaleur latente, dégagée alors, échauffa le phosphore jusqu'à $40^\circ,89$ et l'eau seulement jusqu'à $31^\circ,5$, en sorte que pendant la période de solidité, l'eau est notablement plus froide que le phosphore : leur différence de température est d'abord d'environ 9 degrés, et va ensuite en diminuant avec le temps; elle doit enfin devenir nulle, puisque tout le corps doit arriver au même degré que le milieu environnant.

On conçoit donc que si l'on compare le phosphore solide et le phosphore liquide au même degré, le premier, ayant de l'eau relativement froide à sa surface, doit se refroidir d'abord plus vite que l'autre, et que cet excès de vitesse doit aller en diminuant, à mesure que la différence de température entre le solide et l'eau va elle-même en s'effaçant.

Il reste donc prouvé que la chaleur spécifique du phosphore est la même à l'état solide et à l'état liquide. D'ailleurs, cette chaleur doit rester constante entre 0 et 100 degrés; car M. F. Billet (1) a démontré récemment que la dila-

---

(1) Thèse de Chimie; Paris, 1845.

tation du phosphore solide était proportionnelle à l'élévation de température entre 0 et 43 degrés; que celle du phosphore liquide, quoique différente par son coefficient, suivait cependant, de 32 à 100 degrés, la même loi de proportionnalité ; et l'on sait que d'ordinaire la chaleur spécifique est constante dans les limites dans lesquelles la dilatation est proportionnelle à l'élévation de température.

Rapport entre la chaleur spécifique du phosphore et celle de l'eau.

J'employais, pour obtenir ce rapport, la méthode du refroidissement, mais sans prendre la précaution de faire le vide autour des corps. Je mettais de l'eau dans le petit cylindre dont j'ai déjà parlé, et j'en observais le refroidissement dans l'air, en le suspendant comme je l'ai dit, soit au milieu d'un bocal ouvert, soit au centre d'un ballon entouré d'eau. Ensuite je remplaçais l'eau par du phosphore, dont j'observais de même le refroidissement à l'état liquide, aux mêmes températures que l'eau. Je faisais une seconde expérience sur le même phosphore, après quoi je le vidais, et j'y substituais de l'eau, sur laquelle je faisais aussi une nouvelle expérience; et je comparais les refroidissements du phosphore à ceux de l'eau. Pour cela, j'écrivais que les vitesses de refroidissement des deux corps, pour un même excès de température sur le milieu, étaient réciproques aux produits des masses par les chaleurs spécifiques

$$\frac{v}{V'} = \frac{m'x + p'}{m + p},$$

en appelant m' le poids du phosphore, x sa chaleur spécifique, p' le poids évalué en eau du reste de l'appareil; m le poids de l'eau, dans le cas où l'on observe son refroidissement, et p le poids réduit en eau du reste de l'instrument.

Pour avoir v et v', je supposais, ce que l'expérience confirme, qu'entre deux températures peu différentes,

40 et 35 degrés par exemple, l'excès de température du corps sur le milieu extérieur peut se représenter par une formule

$$T' = Ta_{-\theta},$$

θ étant le temps compté en minutes depuis l'instant où la température était 40 degrés, T étant l'excès à cet instant, et T′ au bout de θ minutes. Je déterminais la valeur de a par les deux observations extrêmes 40 et 35 degrés; puis entre 35 et 30 degrés une formule semblable pouvait encore représenter les observations, mais avec une valeur de a un peu différente, que je déterminais de nouveau. La vitesse pour un excès T′ entre 40 et 35 degrés était $-T'La$, et pour un excès égal à l'unité, entre les mêmes températures, ce serait simplement $-La$. Le logarithme est népérien; mais comme il ne s'agira que de prendre le rapport entre La relatif à l'eau et La' relatif au phosphore, on peut se servir des logarithmes tabulaires. J'avais donc

$$\frac{La}{La'} = \frac{m'x + p'}{m + p},$$

d'où

$$x = \frac{(m + p)La}{m'La'} - \frac{p'}{m'}.$$

Le produit $(m + p)La$ représenterait la vitesse de l'appareil plein d'eau, pour un excès de 1 degré si son poids total réduit en eau était l'unité. Quoique les deux expériences relatives à l'eau fussent faites à plusieurs jours d'intervalle, cependant les deux valeurs de ce produit ne différaient pas d'une manière appréciable. Ainsi, les petites différences dans la pression ou l'état hygrométrique étaient sans influence sensible, et l'on pouvait sans crainte comparer la moyenne de ces deux valeurs avec le La' relatif à chacun des deux refroidissements du phosphore.

J'ai observé deux refroidissements d'eau, le 21 et le 30 mars 1846; le petit cylindre était suspendu dans le bocal ouvert. Pour le premier, le poids de l'eau réduit au vide

était $39^{gr},236 = m$; le poids du petit cylindre réduit en eau, $2^{gr},383$, et celui de la partie plongée du thermomètre, également réduite en eau, 0,97, $m + p = 42,589$; la hauteur barométrique réduite à 0° = 754 millimètres; température extérieure, de 8°,41 à 8°,51. Pour le second, le poids de l'eau réduit au vide était $38^{gr},895 = m$ et $p = 3^{gr},352$, $m + p = 42^{gr},247$; press. barométrique réduite, $763^{mm},30$; température extérieure, de 10°,48 à 10°,88.

Quant au produit $(m + p)\,\mathrm{L}a$, il était

	De 50 à 46°.	De 46 à 41°.	De 41 à 35°.	De 35 à 30°.
21 mars.....	0,4435559	0,4311412	0,4069294	0,3875599
30 mars....	0,4432724	0,4344120	0,4147346	0,4008420
Moyenne.	0,4434142	0,4327766	0,4108320	0,3942009

J'ai observé aussi deux refroidissements du phosphore liquide, le 25 et le 27 mars; le petit cylindre était suspendu comme précédemment. Le poids du phosphore réduit au vide était, dans la première expérience, $m = 66^{gr},698$; de la couche d'eau qui le recouvrait, $3^{gr},01$; du cylindre et du thermomètre réduits en eau, $3^{gr},353$. Ainsi, $p' = 6^{gr},363$. Dans l'expérience du 27, il y avait un second thermomètre dans l'eau qui recouvrait le phosphore: la valeur en eau de la partie plongée était à peu près 0,53, et la couche d'eau pesait $3^{gr},27$, en sorte que $m' = 66,698$; car le phosphore était resté le même, mais $p' = 7,153$. J'ai trouvé, pour $\mathrm{L}a'$:

	De 50 à 46°.	De 46 à 41°.	De 41 à 35°.	De 35 à 30°.
25 mars....	0,0226263	0,0220217	0,0214263	0,02000
27 mars....	0,0219034	0,0213472	0,0200350	0,0188385

En substituant ces valeurs dans l'équation

$$x = \frac{\dfrac{\mathrm{L}a\,(m + p)}{\mathrm{L}a'} - p'}{m'},$$

j'ai trouvé, pour la chaleur spécifique x du phosphore

liquide :

	De 50 à 46°.	De 46 à 41°.	De 41 à 35°.	De 35 à 30°.
25 mars.....	0,1984	0,1992	0,1927	0,2001
27 mars.....	0,1948	0,1967	0,2002	0,2065
Moyenne.	0,1966	0,1979	0,1964	0,2033

Mais ces chaleurs spécifiques sont rapportées à l'eau à même température. Si l'on prend pour unité la chaleur spécifique de l'eau à 10 degrés, il faut leur faire subir une correction. En effet, M. Regnault a trouvé 1,008 (1) pour chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 15 et 98 degrés, rapportée à celle de l'eau entre 8 et 16 degrés. Supposons donc que la chaleur spécifique de l'eau est 1 à 10 degrés, et 1,008 à 55, et que l'accroissement est proportionnel à l'élévation de température, et nous trouverons pour sa valeur,

De 50 à 45°.	De 45 à 40°.	De 40 à 35°.	De 35 à 30°.
1,007	1,006	1,005	1,004

C'est par ces nombres qu'il faudra multiplier les valeurs moyennes de la chaleur spécifique du phosphore pour les rapporter à l'eau à 10 degrés. On trouve ainsi :

De 50 à 45°.	De 45 à 40°.	De 40 à 35°.	De 35 à 30°.
0,1980	0,1991	0,1974	0,2041

dont la moyenne générale est 0,1996.

J'ai fait une autre série de quatre refroidissements, deux d'eau et deux de phosphore liquide, pour contrôler ces résultats. Cette fois, le cylindre était placé au centre du ballon entouré d'eau, et à peu près bouché ; et de plus, pour éviter l'évaporation de l'eau du cylindre, on la recouvrait d'une petite couche d'huile d'olive. Dans ces expériences on avait $m = 37^{\circ},850$, $p = 3^{\circ},802$, en y comprenant l'huile

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIII, page 36.

exprimée en eau; d'où $m+p=41°,652$ dans le premier refroidissement de l'eau; et $m=37°,410$, $p=3°,669$, d'où $m+p=41°,079$ dans le second. Quant aux refroidissements du phosphore, on avait dans les deux $m'=63°,130$ et $p'=6°,997$.

J'ai trouvé, pour les valeurs de L$a(m+p)$:

	De 50 à 45°.	De 45 à 40°.	De 40 à 35°.	De 35 à 30°.	De 30 à 26°.
15 mai 1846...	0,4088165	0,3948551	0,3795997	0,3664335	"
26 mai 1846 ..	0,4039052	0,3916349	0,3766219	0,3602669	0,3431370
Moyenne ...	0,4063608	0,3932450	0,3780608	0,3633502	"

On voit que les précautions prises ont introduit un accord plus grand entre les deux refroidissements de l'eau dans cette série. Pour la valeur de La' relative au phosphore, on a trouvé:

	De 50 à 45°.	De 45 à 40°.	De 40 à 35°.	De 35 à 30°.	De 30 à 26°.
18 mai 1846...	0,0204491	0,0197673	0,0190900	0,0185782	"
19 mai 1846...	0,0208821	0,0199811	0,0193519	0,0185178	0,017661
Moyenne...	0,0206656	0,0198742	0,0192209	0,0185480	"

Comme p' et m' n'ont pas changé du 18 au 19, La' doit être le même dans les deux observations. Pour avoir sa valeur exacte, on prend la moyenne; ensuite par la formule on obtient x, savoir:

De 50 à 45°.	De 45 à 40°.	De 40 à 35°.	De 35 à 30°.	De 30 à 26°.
0,2006	0,2026	0,2007	0,1994	0,1969

et en rapportant à l'eau à 10 degrés,

0,2020	0,2038	0,2017	0,2002	0,1975

La moyenne de ces valeurs est 0,2010. Enfin, si l'on prend la moyenne des deux valeurs très-rapprochées

0,1996 et 0,2010 fournies par les deux séries, on aura 0,2003.

La chaleur spécifique du phosphore liquide entre 26 et 50 degrés est donc très-sensiblement 0°,2. Ce qui confirme ce résultat, c'est que M. Regnault avait déjà trouvé que le nombre 0,1895 ne devait pas être beaucoup au-dessous de la vérité; en représentant la constitution atomique de l'acide phosphorique par la formule

$$P^2O^5,$$

P doit être égal à 200, d'après les dernières déterminations de M. Pelouze. Le produit $200 \times 0,2 = 40$: le phosphore satisfait donc complétement à la loi de Dulong, ainsi que M. Regnault l'avait déjà conclu, et cela à l'état solide comme à l'état liquide, puisque sa chaleur spécifique ne change point d'une manière sensible par la liquéfaction. La première série était faite avec du phosphore non distillé par moi; la seconde avec du phosphore que j'ai distillé. Les chaleurs spécifiques trouvées sont cependant les mêmes. M. F. Billet a déjà remarqué que les dilatations du phosphore de belle qualité, distillé ou non, étaient les mêmes; ainsi, la faible différence qu'il peut y avoir dans leur pureté n'altère pas leurs principales propriétés physiques.

Chaleur latente du phosphore.

En multipliant la chaleur spécifique du phosphore par le nombre de degrés dont il s'élève à l'instant où il se solidifie, on obtient sa chaleur latente. L'avantage de cette méthode est dans la grande variation thermométrique d'où l'on déduit l'inconnue; mais elle ne s'appliquerait pas si la chaleur spécifique à l'état liquide différait de celle à l'état solide, car on ne saurait pas alors de laquelle il faudrait se servir. Du reste, il y a plusieurs corrections importantes à faire subir aux résultats immédiats : 1° depuis l'instant où la température commence à s'élever par la solidification

jusqu'à celui où elle atteint son maximum, il y a une perte de chaleur dans le milieu environnant, qui diminue ce maximum; 2° même après cet instant, il y a encore un reste de phosphore qui se fige et qui produit dans le commencement du refroidissement l'anomalie déjà signalée; 3° la chaleur dégagée n'échauffe pas seulement le phosphore, mais aussi la couche d'eau qui le couvre, le vase et le thermomètre. (J'ai indiqué avec détail, dans mon Mémoire, le calcul numérique de ces corrections, dont je ne donne ici que les résultats.)

Soient t l'élévation de température observée, t' et t'' les deux corrections, m' le poids du phosphore, x sa chaleur latente, ν le poids du vase et du thermomètre réduits en eau, e le poids de la portion d'eau supérieure au phosphore qui s'échauffe autant que lui; on a $m'x = (m' \times 0,2 + \nu + e)\theta$ en posant $\theta = t + t' + t''$. C'est ainsi qu'ont été calculées les expériences du tableau suivant :

	m'.	$\nu + e$.	t.	t'.	t''.	x.
1846 25 mars.	66,698	4,853	18,52	1,62	0,32	5,58
27 mars.	66,698	4,853	16,60	2,07	0,55	5,24
19 mai..	63,130	4,852	16,99	1,68	0,70	5,36
			Moyenne...............			5,39

Avant ces expériences j'en avais fait cinq autres semblables; seulement j'avais laissé le réservoir du thermomètre au fond du cylindre, au lieu de le mettre au milieu. Je me suis assuré, en mettant deux thermomètres dans la colonne de phosphore, qu'il pouvait en résulter sur la mesure de l'échauffement une erreur que j'ai déterminée approximativement, et j'ai corrigé alors les premiers résultats; après ces corrections, j'ai obtenu les nombres suivants:

	5,10
	5,62
	5,73
	5,22
	5,18
Moyenne..	5,37

On peut donc admettre 5,4 pour chaleur latente du phosphore.

Vérification des résultats précédents par la méthode des mélanges.

Lorsque l'on plonge du phosphore fondu dans l'eau froide, il la réchauffe en se solidifiant et en se refroidissant; mais il est à craindre, quand la température de l'eau est arrivée à son maximum, que l'intérieur du phosphore solide ne soit encore notablement plus chaud. Si, au contraire, on a de l'eau chaude à un degré supérieur à celui de la fusion du phosphore, entourée d'un milieu où elle peut conserver ce degré, et que l'on y plonge du phosphore froid, il la refroidira en se réchauffant et se fondant, et y restera liquide quand elle sera descendue à son minimum de température; la facilité que l'on aura alors de l'agiter au fond de l'eau, et de multiplier ainsi les points de contact avec elle, permettra d'établir entre eux une égalité de température, sinon rigoureuse, du moins beaucoup plus approchée. D'après ces considérations, j'ai employé le phosphore froid et je l'ai fondu dans l'eau chaude, puis j'ai écrit l'équation connue

$$mx + (mc + m')(t' - \theta) = c'p(t - t') + A;$$

m poids du phosphore, x sa chaleur latente, c sa chaleur spécifique, m' poids de la couche d'eau qui le couvre et du vase qui le contient, évalué en eau; θ température du phosphore froid, t' température minimum de l'eau du vase aux mélanges, p poids de cette eau en y comprenant le

vase, le thermomètre et l'huile réduits en eau; t température initiale de cette eau, A quantité de chaleur donnée par le milieu, c' chaleur spécifique de l'eau entre t et t'.

J'ai mis 126gr,239 de phosphore dans un petit vase de laiton suspendu par des fils et recouverts d'une mince couche d'eau. Ils restèrent pendant toute une nuit à côté d'un thermomètre très-sensible, dans un ballon entouré d'une grande masse d'eau à la température extérieure; le lendemain, pendant les deux heures qui précédèrent l'expérience, le thermomètre ne varia pas du tout: on obtint ainsi la valeur de $\theta = 19,77$.

Le poids du petit vase de laiton et de la partie des fils de suspension qui plongèrent dans le vase aux mélanges, étant réduits en eau, en y ajoutant le poids de la couche d'eau qui recouvrait le phosphore, on eut $m' = 5,80$.

Le vase aux mélanges est supporté sur trois petits bouchons, au fond d'un cylindre de zinc ouvert par en haut, et muni à sa partie supérieure d'un rebord. On introduit ce cylindre dans une marmite pleine d'eau; le rebord du cylindre s'applique sur les bords de l'orifice de la marmite et la ferment. Au moyen d'une lampe placée dessous à une distance convenable, on entretient l'eau de celle-ci à un degré constant, et le vase aux mélanges prend une température plus basse, mais également constante. Pour arrêter l'évaporation, qui serait abondante pendant l'expérience, on couvre l'eau de ce vase d'une couche d'huile d'olive.

Le poids de l'eau était 374gr,727; celui de l'huile, du vase et du thermomètre réduits en eau, 10,822. Ainsi, $p = 385,549$.

La température de l'eau t était 53°,96 à l'instant où le phosphore y fut plongé. A partir de ce moment, on suivit le refroidissement avec le chronomètre. Dès que le phosphore fut fondu, on renversa le petit vase qui le contenait sans le sortir de l'eau; de sorte qu'en coulant à travers, il se mit plus aisément en équilibre de température,

et ensuite avec le thermomètre même on l'agita sous l'eau. Voici quelques-uns des nombres trouvés :

Heures.	Température.
h m s	o
11. 3,48	53,96
5,48	52,44
11,14	50,06 minimum
1.28,0	52,06
2.51,0	52,58
4.42,0	52,57

(La température de l'eau du bain-marie est entretenue à un degré sensiblement constant.)

On voit que $t' = 50{,}06$, $t' - \theta = 30{,}29$, $t - t' = 3{,}90$ et $c' = 1{,}007$. Pour déterminer A, j'adopte 52,58 comme température du milieu environnant, puisque le vase aux mélanges reste à ce degré pendant deux heures, et je suis la même marche que j'ai suivie et détaillée dans mon travail sur la chaleur spécifique de la glace (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XIV). J'obtiens ainsi $A = 0{,}1 \times p \times c'$.

Toutes ces quantités étant évaluées, si l'on connaît c, l'équation donnera x. Mais si l'on ne connaît ni c ni x, elle peut cependant encore fournir une donnée importante. On peut en effet l'écrire :

$$x + c(t' - \theta) = \frac{c'p(t - t') + A - m'(t' - \theta)}{m}.$$

Le premier membre représente alors la quantité de chaleur qu'il faut à l'unité de poids de phosphore pour s'élever de θ à t', la fusion étant comprise dans cet intervalle ; on trouve ainsi que, pour s'élever de 19°,77 à 50°,06, cette quantité est de 10°,910.

On peut, en combinant ce résultat avec ceux que M. Regnault a donnés dans son premier Mémoire sur les chaleurs spécifiques (1), et qu'il avait obtenus également par la méthode des mélanges, déterminer la chaleur spécifique du

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, tome LXXIII, page 56.

phosphore à l'état liquide et sa chaleur latente, et obtenir ainsi un contrôle complet des nombres obtenus ci-dessus par la méthode du refroidissement. En effet, M. Regnault trouve d'abord que la chaleur spécifique du phosphore solide est 0,1895, et ensuite que l'unité de poids du phosphore perd, en s'abaissant de 98°,42 à 8°,64, une quantité de chaleur égale à 22,669; de 97°,85 à 10°,64, une quantité de chaleur égale à 21,832. Si l'on retranche de la première le produit $0{,}1895 \times 11{,}13 = 2{,}109$, le reste 20,560 représentera ce que l'unité de poids a perdu dans la première expérience en s'abaissant de 98°,42 à 19°,77. De même, $21{,}832 - 0{,}1895 \times 9{,}13 = 20{,}102$ sera ce qu'elle a perdu dans la seconde en s'abaissant de 97°,85 à 19°,77.

Mais, d'une autre part, j'ai trouvé que l'unité de poids du phosphore exige 10,910 pour aller de 19°,77 à 50°,06. Donc, d'après la première expérience de M. Regnault, l'unité de poids de phosphore liquide perd $20{,}5603 - 10{,}9101 = 9{,}6502$ pour descendre de 98°,42 à 50°,06 : la chaleur spécifique est donc $\frac{9{,}6502}{48{,}36} = 0{,}1996$. Et d'après la seconde, la perte serait $20{,}1020 - 10{,}9101 = 9{,}1919$ pour descendre de 97°,85 à 50°,06, et la chaleur spécifique $\frac{9{,}1919}{47{,}79} = 0{,}192$.

Ces expériences indiqueraient donc en moyenne 0,196 pour chaleur spécifique du phosphore liquide entre 50 et 100 degrés.

Elles ne permettent pas de conclure qu'il y ait une inégalité appréciable entre les chaleurs spécifiques du phosphore liquide et solide, puisque leur différence 0,008 est supérieure à l'excès de leur moyenne 0,196 sur le nombre 0,1895 trouvé par la méthode des mélanges pour la chaleur spécifique du phosphore solide.

Si l'on admet le nombre $\frac{0{,}1895 + 0{,}192 + 0{,}200}{3} = 0{,}194$

pour chaleur spécifique moyenne du phosphore entre 0 et 100 degrés, alors on aura, pour chaleur latente déterminée par la méthode des mélanges d'après les expériences de M. Regnault :

$$22,669 - 89,78 \times 0,194 = 5,25$$
$$21,832 - 87,21 \times 0,194 = 4,91$$

et, d'après la mienne,

$$10,910 - 30,29 \times 0,194 = 5,03$$

Moyenne. 5,06

En mettant en regard les nombres fournis par les deux méthodes, on a :

MÉTHODE DES MÉLANGES.		MÉTHODE DU REFROIDISSEMENT.	
Chaleur spécifique entre 0 et 100 degrés	0,194	Chaleur spécifique entre 26 et 50 degrés.......	0,200
Chaleur latente	5,06	Chaleur latente........	5,4

Comme les erreurs probables de la méthode des mélanges appliqués aux corps peu conducteurs sont des erreurs en moins, je crois préférable d'adopter les moyennes fournies par la première méthode, qui sont un peu plus élevées.

Conclusions.

Je crois pouvoir conclure des recherches exposées dans ce Mémoire :

1°. Que le point de fusion du phosphore est à 44°,2 ;

2°. Que quand un liquide abaissé au-dessous de son point de fusion vient à se solidifier, sa température ne remonte pas toujours jusqu'à ce point ;

3°. Qu'il n'y a pas de différence sensible entre la chaleur spécifique du phosphore liquide et celle du phosphore solide prises aux mêmes degrés ;

4°. Que cette chaleur spécifique commune est 0°,2 entre 0 et 100 degrés;

5°. Que la chaleur latente est 5°,4 (*).

DE L'IMAGE PHOTOGRAPHIQUE COLORÉE DU SPECTRE SOLAIRE;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

(Note présentée à l'Académie des Sciences dans la séance du 7 février 1848.)

Dans le cours des recherches que j'ai entreprises depuis plusieurs années sur les différents corps qui changent chimiquement d'état sous l'influence de la lumière, j'ai été conduit à l'observation d'un fait qui est assez important, je pense, pour être publié en dehors du Mémoire que j'aurai l'honneur de présenter plus tard à l'Académie.

Plusieurs observateurs ont déjà remarqué que le chlorure d'argent prend différentes nuances suivant les circonstances de sa préparation, ou suivant la couleur de la lumière qui le frappe. Ainsi, MM. Seebeck et Herschel ont vu qu'il affectait une teinte rouge sous l'influence de rayons rouges. M. Herschel, qui a le mieux analysé ces effets (*Athæneum*, 1839, n° 621, et *Bibliothèque universelle de Genève*, tome XXIII), a observé que le papier sensitif de chlorure d'argent, exposé à l'action d'un spectre fortement concentré, reçoit une impression colorée qui est telle, que le rouge est vif, mais d'une couleur qui se rapproche plus du rouge de

(*) M. Person, qui s'est occupé en même temps que moi de recherches analogues, avait le premier trouvé pour la chaleur spécifique de la glace, pour la chaleur latente et spécifique du phosphore liquide, des nombres un peu différents de ceux que j'ai fait connaître, et les avait consignés dans des paquets cachetés (*Comptes rendus*, tome XX, page 1457, et tome XXIII, page 163); mais depuis la publication de mes travaux, il en a trouvé d'autres qui se rapprochent beaucoup des miens et viennent en confirmer l'exactitude (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXI).

brique que du rouge prismatique ; le jaune manque totalement ; le vert est sombre et d'une couleur métallique ; le bleu encore plus, et passe rapidement au noir. En étudiant ces effets, j'ai reconnu qu'ils s'observent beaucoup mieux avec du chlorure blanc bien lavé, que l'on étend à l'aide d'un peu de gomme sur du papier, qu'en faisant usage de papier trempé dans un chlorure, puis dans du nitrate d'argent ; car le nitrate en excès intervient dans la réaction qui s'opère sous l'influence de la lumière, comme je le montrerai plus tard. Si l'on reçoit donc sur une surface enduite de chlorure blanc un spectre solaire bien épuré et fortement concentré, l'action commence immédiatement au delà du violet, dans un espace compris entre les raies H et M, puis s'étend peu à peu vers le bleu, et, de l'autre côté, bien au delà du violet. Mais si, au lieu d'opérer ainsi, on reçoit le spectre sur une surface déjà impressionnée et devenue un peu violette par l'action de la lumière diffuse, alors, non-seulement le chlorure fonce très-rapidement au delà du violet, mais encore il prend une teinte bleuâtre bien marquée dans le bleu prismatique, se décolore légèrement vers le jaune, et tourne au rose dans le rouge. Jusque-là j'attribuais la coloration rouge à une réaction particulière s'opérant sur le chlorure, peut-être même à un changement du sous-chlorure violet déjà formé en argent métallique et chlorure blanc ($Ag^2 Cl = Ag + Ag Cl$), et je n'avais pas fait grande attention à cette coïncidence de couleur qui fait que le chlorure est rose dans le rouge, et bleuâtre dans le bleu prismatique. Mais ayant placé à la lumière diffuse une assez grande quantité de chlorure blanc très-pur sous un verre vert, qui ne laisse passer que le commencement du bleu et le vert du spectre, je fus fort étonné, au bout de quinze jours, de trouver ce chlorure coloré en beau bleu, sans trace de violet ; je songeai donc à préparer le chlorure d'argent par tous les procédés possibles, et à examiner avec soin l'action du spectre sur

ces diverses préparations. Je fus conduit ainsi à faire usage de lames d'argent attaquées directement par le chlore. Voici l'exposé des résultats que j'ai obtenus.

Lorsqu'on place une lame d'argent ou de plaqué d'argent bien polie à quelques centimètres au-dessus d'une couche d'eau chlorée, elle prend, au bout de plusieurs minutes, une teinte blanchâtre due à la formation d'un chlorure d'argent; si l'on projette alors sur sa surface un spectre solaire fortement concentré de quelques centimètres de longueur, on ne tarde pas à obtenir une impression photographique qui occupe toute la partie visible du spectre lumineux. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que l'action commence vers l'orangé, près de la partie où la lumière a le plus d'intensité, et que l'impression se colore comme le spectre; la portion de la lame frappée par le rouge prismatique est rougeâtre tournant au pourpre, à l'extrême rouge et même au delà de la raie A; l'orangé se distingue assez bien, et l'image passe au vert près de D, après avoir pris une légère teinte jaunâtre; le vert est bien manifeste jusque vers la raie F, où l'impression photographique commence à être bleue; cette teinte passe au violet près de G, et la teinte violette continue même bien au delà de H, en s'affaiblissant graduellement. Le spectre semble donc, d'après cela, s'être imprimé sur la plaque avec des couleurs analogues aux siennes; en laissant continuer l'action, les teintes se foncent, et après une heure ou deux, suivant l'intensité du spectre, l'image finit par prendre l'éclat métallique, et les couleurs ont disparu.

Lorsqu'on opère comme il vient d'être dit, la plaque d'argent ou de plaqué n'est pas attaquée bien également par le chlore. Pour avoir une couche plus uniforme, il suffit de plonger la lame dans l'eau chlorée, de façon que l'immersion ne dure qu'un moment très-court; on lave ensuite la lame, puis on la sèche. Généralement, une seule

immersion ne suffit pas pour obtenir une couche sensible capable de recevoir une bonne image prismatique colorée ; il faut répéter une ou deux fois cette immersion, de façon que la lame ait une teinte blanchâtre à peine rosée. En répétant les immersions, ou bien en laissant la lame quelque temps dans l'eau chlorée, elle prend des nuances diverses dues à l'épaisseur de la couche sensible formée à sa surface : si l'on fait alors agir le spectre, on a des résultats différents, quoique les effets généraux de coloration soient les mêmes : tantôt c'est le rouge qui prédomine dans l'image photographique, tantôt le vert, tantôt le bleu ; mais c'est toujours dans le premier moment, alors qu'elles commencent à paraître, que les teintes obtenues sur les plaques se rapprochent le plus de celles des parties correspondantes du spectre lumineux.

J'ai préparé un grand nombre de plaques, et fait beaucoup d'essais, et je dois dire qu'il est très-difficile d'obtenir sans quelques tâtonnements la couche blanchâtre qui donne bien toutes les nuances du spectre lumineux ; j'espère, en faisant de nouveaux essais, indiquer un mode de préparation beaucoup plus certain que les précédents, pour parvenir à avoir immédiatement et à coup sûr une lame donnant une très-belle impression photographique colorée (*voyez* la note de la page 456). Voici, du reste, quelques conséquences que l'on peut déduire des résultats obtenus jusqu'ici. Lorsque la couche sensible préparée par l'immersion des lames dans l'eau chlorée est peu épaisse, et a une teinte blanchâtre ou rosée, les nuances de l'image photographique sont assez belles. Si on laisse séjourner ces lames pendant quinze secondes, une demi-minute, et même davantage dans le liquide, elles peuvent s'impressionner rapidement au spectre ; mais l'image produite a une teinte générale verdâtre ou bleuâtre qui, se mêlant aux nuances colorées, peut les masquer complétement. Je dois

ajouter que, suivant la préparation des plaques, le maximum d'action se trouve dans le jaune, là où est le maximum d'intensité lumineuse, ou bien remonte vers le rouge. La couleur qui est la moins apparente sur les images obtenues d'après les méthodes précédentes est le jaune. On peut avoir des images photographiques qui le donnent avec grande netteté: il suffit de placer une plaque bien préparée sous un verre rouge foncé, ou mieux sous la réunion d'un verre rouge et d'un verre bleu de cobalt (cette réunion ne donne que le rouge extrême du spectre), et de laisser impres sionner cette plaque à la lumière diffuse en pourpre foncé, pendant plusieurs heures; en projetant alors sur sa surface un spectre solaire, l'orangé, le jaune, le vert et le bleu se dessinent nettement en clair dans les parties correspondantes de même teinte du spectre lumineux. Dans cette circonstance, l'extrême rouge prend une teinte pourpre très-foncée qui se prolonge au delà du rouge visible.

Le résultat suivant m'a paru également assez curieux sous le point de vue physique, pour que j'aie cru devoir le signaler. La plupart des lames préparées comme il a été dit plus haut se colorent en violet, au bout d'un temps plus ou moins long, à la lumière blanche; mais une lame sur laquelle la couche sensible avait une épaisseur correspondante au rose du deuxième ordre des teintes des lames minces a présenté cet effet singulier, que sous l'influence de la lumière blanche, elle a donné une impression plus claire, mais de même teinte que le fond de la plaque.

Il y a un autre moyen de préparer à coup sûr une lame présentant cette particularité de s'impressionner positivement à la lumière blanche, lequel consiste à la plonger dans une solution de bichlorure de cuivre, au lieu d'eau chlorée. (Pour obtenir cette solution, on fait dissoudre 100 grammes de sulfate de cuivre et 300 grammes de sel marin dans 1 litre d'eau.) La lame d'argent ou de plaqué prend aussitôt une teinte violette blanchâtre; une fois lavée et séchée, elle s'impressionne rapidement en blanc à

la lumière blanche, et donne une impression photographique colorée du spectre (1).

Je citerai aussi l'expérience suivante, qui est très-facile à répéter, et qui montre qu'une matière chimiquement impressionnable peut prendre une teinte rappelant la couleur de la lumière qui l'a frappée. Si l'on plonge une lame d'argent bien polie dans la dissolution de bichlorure de cuivre citée plus haut, étendue de 2 volumes d'eau et de 1 volume d'eau salée, cette lame ne tarde pas à prendre une teinte violette foncée; alors après l'avoir séchée, en plaçant à sa surface une estampe coloriée, de sorte que le dessin soit en contact avec la surface préparée, et en exposant le tout à l'action de la lumière diffuse pendant vingt-quatre heures et plus, la lumière agit par transparence sur la lame, et l'on trouve sur celle-ci une représentation de l'estampe dans laquelle certaines teintes sont reproduites avec des teintes analogues. Mais on n'obtient pas ainsi toutes les couleurs; de plus, elles ne sont pas très-vives, et il faut regarder les plaques sous une certaine inclinaison pour observer l'effet. Toutes ces

(1) Depuis la publication de cette Note, j'ai continué mes recherches, et je suis parvenu à produire constamment de très-belles images photographiques du spectre, sur des couches sensibles préparées en se servant de lames de plaqué plongeant dans une solution étendue d'acide chlorhydrique, et en rapport avec le pôle positif d'une pile. On arrive au même résultat en immergeant simplement les lames dans le bichlorure de cuivre dont il vient d'être question, mais étendu d'eau dans certaines proportions. Je ne veux pas anticiper ici sur le Mémoire qui sera publié plus tard, et dans lequel on trouvera l'exposé de tous les faits que j'ai observés jusqu'ici, ainsi que la comparaison des teintes des images photographiques avec celles des parties correspondantes du spectre lumineux. Mais je dois dire que si l'on veut partir des résultats énoncés plus haut pour chercher à reproduire les images de la chambre obscure avec leurs couleurs, il faut toujours se guider sur les impressions du spectre; car suivant les préparations, on observe au delà du violet et du rouge, en dehors des limites du spectre lu- x, des effets particuliers de coloration qui pourraient singulièrement ›présentation de ces images. A l'aide d'écrans de certaine nature r les rayons qui produisent ces réactions.

images photographiques acquièrent de l'éclat en couvrant les lames d'un vernis quelconque.

On voit, d'après ce qui précède, que l'action obtenue sur les lames d'argent est bien autrement remarquable qu'en faisant usage de chlorure précipité blanc légèrement impressionné; car, au lieu des teintes rougeâtres et bleuâtres, qui sont seules bien visibles dans ce dernier cas, on peut avoir sur les plaques métalliques toutes les couleurs du spectre correspondant aux teintes des rayons qui les frappent.

Je pense que le composé formé à la surface de l'argent métallique, par suite de l'action directe du chlore, est un chlorure particulier, peut-être du sous-chlorure violet, ou un mélange de chlorure blanc et de sous-chlorure. Ce qui vient me confirmer dans cette manière de voir, c'est qu'une lame ainsi préparée, exposée pendant une heure ou deux dans le gaz ammoniac, prend une teinte blanchâtre, et n'est impressionnée ensuite dans le spectre qu'au delà du violet, comme le chlorure blanc. Il s'opérerait donc, dans cette circonstance, la même transformation que lorsqu'on traite le sous-chlorure violet par l'ammoniaque; dans ce cas, cet alcali transforme le composé en chlorure qui se dissout, et en argent métallique qui reste.

L'impression prismatique colorée sur les plaques d'argent semble devoir se conserver à l'obscurité, mais elle s'altère à la lumière, et jusqu'à présent je n'ai pu trouver le moyen de lui donner de la fixité. L'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et tous les dissolvants du chlorure la détruisent, en ne laissant à la surface de la lame qu'une trace d'argent métallique de couleur uniforme. Le peu de fixité des couleurs et la faible impressionnabilité de la substance dont il vient d'être question montrent que l'on ne peut songer, quant à présent, à se servir de cette matière pour représenter les images de la chambre obscure avec leurs couleurs naturelles; mais d'après cette Note, on conçoit que la solution de cette question est possible.

Je dois ajouter ici que le chlorure formé en attaquant directement l'argent par le chlore ou les chlorures est la seule substance qui ait jusqu'à présent manifesté cette propriété de reproduire les couleurs du spectre solaire. Le bromure obtenu dans les mêmes circonstances ne m'a donné aucun résultat satisfaisant, quoique le brome, comme le chlore, ne semble pas se comporter, à l'égard de l'argent, de la même manière que l'iode, et ne forme probablement qu'un sous-bromure analogue au sous-chlorure que je suppose être déposé sur la lame métallique. Du reste, dans un prochain Mémoire, je reviendrai sur ce sujet.

Maintenant comment doit-on expliquer ce fait, vraiment étonnant, d'une impression photographique du spectre solaire avec des couleurs qui rappellent les siennes? Je l'ignore; et si c'est un accident qui fait que le composé décrit plus haut éprouve plusieurs réactions chimiques sous l'influence du spectre, il est réellement extraordinaire qu'il y ait une réunion d'accidents tels, que le rouge prismatique donne une teinte rouge, le jaune une teinte jaune, le vert une teinte verte, le bleu une teinte bleue, et, dans quelques cas, le blanc une teinte blanche, etc.! Ne pourrait-il pas se faire que la lumière, lorsqu'elle commence à agir chimiquement sur certaines substances, imprimât sa couleur propre à ces substances, et qu'ensuite les changements chimiques postérieurs modifiassent ce premier effet. Les coïncidences suivantes que l'on observe à l'égard des couleurs végétales viendraient appuyer cette assertion : en effet, la matière verte des plantes est produite sous l'influence des rayons jaunes et verts; en outre, comme cela résulte des expériences de M. Herschel, les couleurs végétales étant en général détruites, principalement par les rayons dont la couleur est complémentaire de la leur, il est possible que les rayons qui ont donné naissance à ces couleurs végétales, si celles-ci ont été produites par la lumière, leur aient imprimé

leur couleur propre. Je n'émets toutefois cette conjecture qu'avec beaucoup de réserve, attendu que l'expérience doit prononcer avant de rien affirmer à ce sujet.

Les résultats nouveaux que j'ai exposés dans cette Note, et qui sont en dehors de tout ce que l'on sait sur l'optique, m'ayant paru dignes d'attirer l'attention des physiciens, je n'ai pas voulu en différer la publication.

SUR LES ACIDES DES PINS;

PAR M. AUG. LAURENT.

Les acides pinique et sylvique ont d'abord été analysés par M. Rose, qui leur a attribué la formule suivante:

$$C^{40}H^{64}O^{4},$$

leurs sels étant représentés par $C^{40}H^{64}O^{4} + M^{2}O$. Plus tard, M. Liebig a fait voir que l'acide sylvique renferme $C^{40}H^{60}O^{4}$, et j'ai démontré, de mon côté, que l'acide pinique avait la même formule.

Il y a six ou sept ans, en examinant la résine qui s'écoule du *Pinus maritima* des landes de Bordeaux, j'y ai rencontré un nouvel acide que j'ai nommé *pimarique,* et qui possède la même composition que les précédents. L'acide pimarique, distillé dans le vide, se transforme en acide pyromarique, sans changer de composition; enfin ce même acide, cristallisé et abandonné à lui-même, éprouve encore une modification isomérique, et se change en acide pimarique amorphe incristallisable.

Les sels de tous ces acides se représentent par la composition suivante, $C^{40}H^{60}O^{4} + M^{2}O$, qui n'est pas d'accord avec les idées que M. Gerhardt et moi nous soutenons.

Ces sels devraient renfermer, soit $C^{40}H^{58}M^{2}O^{4}$, soit $C^{40}H^{62}M^{2}O^{6}$. Les sels que nous avons examinés, M. Rose et moi, sont ceux d'argent et de plomb. Comme il eût été difficile, en analysant de nouveau ces sels, de voir s'ils ren-

ferment H^2O de plus ou de moins, j'ai essayé de déterminer si les acides précédents, en se combinant avec les oxydes anhydres, laissent dégager ou non de l'eau. Pour cela, j'ai mêlé de l'acide sylvique et de l'acide pimarique pulvérisés avec de la litharge récemment fondue et également pulvérisée. Le mélange, introduit dans un exsiccateur en verre, a été chauffé dans un courant d'air sec : il s'est dégagé un peu d'eau, mais la quantité correspondait à $\frac{1}{3}$ d'atome environ. Présumant que le contact de l'acide et de l'oxyde n'était pas suffisant, j'ai versé sur le mélange un peu d'éther, puis j'ai chauffé à 140 degrés.

1,000 gramme d'acide pimarique fondu a perdu 0,028 d'eau.

1,000 gramme d'acide sylvique fondu a perdu 0,034 d'eau.

1,000 gramme d'acide pimarique fondu, chauffé seul à 140 degrés, a éprouvé une perte de 1 milligramme.

1,000 gramme d'acide sylvique fondu, chauffé seul à 140 degrés, a éprouvé une perte de 2 milligrammes.

D'après la formule

C^{40}	3000,0	
H^{58}	362,5	
H^2O	112,5	= 3,00
O^3	300,0	
	3775,0	

la perte devrait être de 3,00. Les sels des acides précédents doivent donc se représenter par $C^{40}H^{58}M^2O^4$, ou par $C^{20}H^{29}MO^2$.

On indique, dans les Traités de chimie, que l'acide sylvique cristallise en tables à quatre côtés. Comme l'acide pyromarique cristallise en tables triangulaires isocèles, j'en ai fait un acide différent du précédent. Ayant eu l'occasion de voir de l'acide sylvique, je lui ai trouvé la même forme qu'à mon acide pyromarique. M. Mitscherlich, à qui j'ai montré un échantillon de ce dernier, l'a également reconnu, à sa forme si remarquable, pour de l'acide sylvique.

L'acide pimarique est l'acide naturel qui s'écoule du

Pinus maritima. Lorsqu'on le chauffe, pour en séparer l'essence de térébenthine, il reste une résine qui est ordinairement un mélange d'acide pimarique et d'acide sylvique. Quant à l'acide pimarique amorphe, il serait possible qu'il fût identique à l'acide pinique, si toutefois celui-ci est bien réellement incristallisable dans l'alcool.

Il serait donc nécessaire d'examiner les résines qui s'écoulent des autres espèces de pins, afin de s'assurer si elles renferment de l'acide pimarique ou de l'acide sylvique, ou bien si ce dernier ne serait pas un produit de l'action de la chaleur sur le premier. Quant à l'acide pinique, il faudrait également voir s'il existe dans la résine fraîche des pins, ou bien s'il provient d'une modification de l'acide pimarique, sous l'influence du temps.

Je rappellerai que l'acide pimarique cristallisé se transforme en acide amorphe, ou en acide pinique avec le temps, tandis que l'acide qui a été fondu n'éprouve aucune modification. Lorsque l'acide pimarique est bien pur, il peut cristalliser en partie, après avoir été fondu; si l'on opère sur une dizaine de grammes, il prend l'aspect grenu du sucre. En agissant sur une plus petite quantité, il reste transparent et vitreux par le refroidissement.

J'ai fait voir que l'acide cristallisé dans l'alcool se dissout dans environ dix fois son poids de ce liquide, tandis que le même acide, qui a été fondu, puis pulvérisé, se dissout immédiatement dans son volume d'alcool, mais qu'il s'en sépare presque aussitôt, en repassant à la modification cristallisée, soluble dans 10 parties d'alcool.

L'acide pimarique, cristallisé par fusion, se comporte à peu près, avec l'alcool, comme l'acide qui a été cristallisé dans ce liquide.

Acide nitromarique.

J'ai donné autrefois le nom d'acide azomarique à un produit que j'ai obtenu en traitant pendant longtemps

l'acide pimarique par l'acide nitrique bouillant. J'ai répété la même expérience, mais en maintenant l'ébullition seulement pendant sept à huit minutes. Le produit lavé à l'eau, puis dissous dans l'alcool, et reprécipité par l'eau, m'a donné à l'analyse sensiblement les mêmes nombres que ceux que j'ai obtenus dans la première opération :

	Ancienne.	Nouvelle.
C.........	57,2	57,0
H.........	5,6	5,9
N.........	7,2	7,1
O.........	30,0	30,0
	100,0	100,0

Cet acide est jaune, amorphe, résineux et insoluble par la chaleur; il se ramollit et se décompose en entrant en fusion. Son sel ammoniacal, qui est très-soluble, se laisse dessécher [illegible] plaques rouge-orangé transparentes. Le sel de plomb, q[illegible] est un peu soluble dans l'alcool, renferme 32,8 et 3[illegible] de plomb.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

C^{40}.........	3000	56,87
H^{52}.........	325	6,15
N^{4}.........	350	6,60
O^{16}.........	1600	30,38
	5275	100,00

Sel de plomb.

$C^{40}H^{48}N^{4}O^{16}$.....	5250	66,88
Pb^{4}............	2600	33,12
	7850	100,00

Comme le sel de plomb déflagre légèrement quand on le chauffe, et que les nitromarates sont jaunes, l'azote doit donc y être à l'état d'acide hypoazotique $NO^{2} = X$. Alors l'acide nitromarique devient $C^{40}H^{52}X^{4}O^{8}$, dérivant de $C^{40}H^{56}O^{8}$.

Comparant à l'acide pimarique.....		$C^{40}H^{60}+O^4$ monobasique,
l'on a :	acide marique......	$C^{40}H^{58}O^2+O^6$ bibasique,
	acide nitromarique..	$C^{40}H^{52}X^4O^2+O^6$ bibasiq.

On voit que, sous l'influence de l'acide nitrique, l'acide pimarique échange d'abord H^4 contre O^2, puis absorbe deux autres atomes d'oxygène en devenant acide marique (inconnu) bibasique. Celui-ci échange ensuite H^4 contre son équivalent X^4, et se transforme en acide nitromarique.

Les formules précédentes, dédoublées, deviennent :

Acides pinique, sylvique et pimarique.	$C^{20}H^{30}+O^2$;
Sels..........................	$C^{20}H^{29}M+O^2$;
Acide nitromarique................	$C^{20}H^{26}X^2O+O^3$;
Sels..........................	$C^{20}H^{24}M^2X^2O+O^3$.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LA BRUCINE;

PAR M. AUG. LAURENT.

Tous les chimistes savent que la brucine se colore en rouge très-intense lorsqu'on y verse de l'acide nitrique. Il y a quelque temps, M. Gerhardt, en examinant ce phénomène avec attention, vit qu'il se dégageait, à la température ordinaire, un corps gazeux légèrement soluble dans l'eau, doué d'une odeur très-prononcée de pomme de reinette, et donnant par la combustion une flamme jaunâtre accompagnée de vapeurs nitreuses. Faute de matière, M. Gerhardt ne poussa pas plus loin ses observations; néanmoins il crut pouvoir en conclure que le gaz qui se dégage de la brucine est de l'éther nitreux.

M. Liebig vient de répéter cette expérience, et voici comment il s'exprime dans la malheureuse diatribe qu'il a lancée contre nous : « La production de l'éther nitreux par » un corps qui ne contient ni alcool ni éther me parut » aussi remarquable qu'importante pour l'histoire des » combinaisons éthérées, de sorte que je pris le parti de

» répéter les expériences de M. Gerhardt. Je condensai
» une partie du gaz qui se dégage de la brucine, et j'ob-
» tins un liquide non miscible à l'eau, plus dense que
» l'acide nitrique étendu, et entrant en ébullition de 70 à
» 75 degrés. »

Ne concevant pas comment un corps gazeux à la température ordinaire pouvait donner un liquide qui n'entre en ébullition qu'à 70 ou 75 degrés, je pris à mon tour le parti de répéter l'expérience de M. Gerhardt.

J'opérai sur 15 à 20 grammes de brucine. Après avoir fait passer le gaz sur de la chaux, je le condensai dans un tube en U portant à sa courbure un petit tube terminé par une boule; à l'aide d'un mélange de glace et de sel, j'obtins environ 1 gramme d'un liquide très-fluide, plus léger que l'eau, et qui possédait une forte odeur de pomme de reinette. Je distillai lentement ce liquide presque jusqu'à la dernière goutte, et sans le faire bouillir, à une température voisine de 10 degrés, puis je le soumis à l'analyse.

0gr,520 de matière ont donné 0,553 d'acide carbonique et 0,290 d'eau.

L'éther nitreux renferme :

		Calculé.	Trouvé.
C^2........	24	32,0	29,0
H^5........	5	6,6	6,1
N........	14	»	
O^2........	32	»	
	75	100,0	

L'hydrogène et le carbone sont exactement dans le même rapport que dans l'éther nitreux. Quant à la perte, elle se conçoit facilement, en ayant égard à la petite quantité de liquide que j'avais à ma disposition et aux difficultés qui entouraient l'analyse d'un corps si volatil.

Pendant toute l'opération il s'est dégagé de l'azote. Pour peu que l'on ait examiné les rapports qui existent entre la composition, le poids atomique des corps et leur point

d'ébullition, on verra facilement qu'il n'est pas possible qu'une substance qui ne donne pas plus de 29 à 30 pour 100 de carbone, et 6 d'hydrogène, puisse renfermer plus de 1 atome d'azote; car si nous doublions la formule, en mettant soit C^4H^{10} ou H^9, ou H^8; $Az^2 O^4$ ou O^6, une pareille combinaison aurait un point d'ébullition bien supérieur à 10 ou 16 degrés.

Cette expérience vient encore d'être répétée par M. Fournet, qui a également obtenu un liquide doué de toutes les propriétés de l'éther nitreux.

Cette production de l'éther nitreux a paru si remarquable, ou si peu probable à quelques chimistes, qu'ils m'ont engagé à répéter mon expérience sur une plus grande échelle. Mais le prix de la brucine étant beaucoup trop élevé pour me permettre de faire d'autres expériences, j'ai examiné le second corps qui se produit par l'action de l'acide nitrique. Lorsque cet acide a cessé d'agir à la température ordinaire, il laisse déposer une substance cristalline d'un beau jaune-orangé, que je nomme *cacothéline*. Elle est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Conservée dans un flacon fermé, et exposée à la lumière diffuse, elle devient promptement brun foncé à la surface.

Soumise à l'analyse, j'ai obtenu les résultats ci-après :

I. $0^{gr},400$ de matière ont donné 0,750 d'acide carbonique et 0,164 d'eau.

II. $0^{gr},400$ de matière ont donné 0,756 d'acide carbonique et 0,159 d'eau.

III. $0^{gr},350$ de matière ont donné 36,5 d'azote, à 0,750 et à 11 degrés.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^{21}.......	252	51,4	51,3	51,5
H^{22}......	22	4,5	4,6	4,4
N^4.......	56	11,4	11,2	11,2
O^{10}......	160	32,7	32,9	32,9
	490	100,0	100,0	100,0

1 équivalent de brucine........	$C^{23} H^{26} N^2 O^4$
3 équivalents d'acide nitrique...	$H^3 N^3 O^9$
	$C^{23} H^{29} N^5 O^{13}$

Retranchant

1 équivalent d'éther nitreux.	$C^2 H^5 N O^2$
1 équivalent d'eau.........	$H^2 O$
Il reste 1 équivalent........	$C^{21} H^{22} N^4 O^{10}$ de cacothéline.

La couleur de cette substance et l'action que la chaleur exerce sur elle prouvent qu'elle renferme de l'acide hypoazotique NO^2, et que la formule est probablement $C^{21} H^{22} X^2 N^2 O^6$. Traitée par l'ammoniaque, elle s'y dissout immédiatement, en donnant une liqueur jaune qui, par l'ébullition, passe au vert, puis au brun. Sur deux essais, il s'est déposé une fois une matière jaune, qui est une nouvelle base insoluble dans l'eau et l'alcool, et renferme encore de l'acide hypoazotique. Elle se dissout immédiatement dans l'acide chlorhydrique, et cette dissolution forme un précipité jaune et gélatineux; avec l'ammoniaque et avec le bichlorure de platine, un précipité rouge-orangé, dont la couleur se rehausse considérablement par la dessiccation. Lorsqu'il est tout à fait sec, la couleur est tellement foncée, qu'il paraît noir, tout en ayant un reflet vert doré. Si on l'humecte avec une goutte d'alcool, il redevient rouge-orangé.

Si on le dessèche très-fortement dans une capsule de porcelaine, il prend une riche teinte rose mêlée de bleu. Une goutte d'eau lui rend sa couleur orangée. Ce sel platinique se dissout dans l'acide sulfurique chaud, qu'il colore en beau rose. Cette couleur passe au bleu lilas par une plus haute température. Calciné, il se décompose en lançant des étincelles, et il laisse environ 23 pour 100 de platine.

On vient d'examiner de nouveau, dansl e laboratoire de Giessen, l'action de l'acide nitrique sur la brucine. On trouve enfin un liquide très-volatil renfermant autant de

carbone que l'éther nitreux, mais plus d'hydrogène. Néanmoins on ne veut pas se rendre; cela se conçoit.

Sur le refroidissement nocturne des corps exposés à l'air libre par un temps calme et serein, et sur les phénomènes qui en résultent près de la surface terrestre;

Par M. MELLONI.

SECOND MÉMOIRE (1)

Les expériences décrites dans le premier Mémoire tendaient à démontrer:

1°. Que le pouvoir émissif des métaux est beaucoup plus faible qu'on ne l'a admis jusqu'à ce jour, et qu'un thermomètre contenu dans un étui de fer-blanc ou de cuivre, exposé de nuit au milieu des champs, loin du contact des substances qui rayonnent la chaleur avec une grande énergie, donne à très-peu près la véritable température de la couche d'air où il se trouve plongé, quels que soient l'état du ciel et le calme de l'atmosphère;

2°. Que deux thermomètres armés de leurs étuis métalliques, l'un desquels soit poli, et l'autre couvert de noir de fumée, suspendus à l'air libre par des fils ou des tubes de métal, à la même hauteur, et pendant un temps calme et serein, marquent toujours des températures différentes; le thermomètre noirci se maintenant constamment plus bas que le thermomètre poli;

3°. Que la différence des deux radiations disparaît sous l'influence d'un vent fort ou d'un ciel couvert de nuages, et dérive en conséquence de l'inégale radiation des thermomètres vers l'espace, ainsi qu'on l'admet en physique

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXII, page 129.

pour le refroidissement nocturne des plantes, depuis les travaux de Wells sur la rosée;

4°. Que l'effet de la radiation du noir de fumée est toutefois considérablement inférieur à celui que l'on attribue généralement aux substances végétales; car, au lieu de 7 à 8 degrés, ou à 1°,5 à 1°,7 dans les circonstances les plus favorables, ce qui ne saurait être attribué à une infériorité de pouvoir émissif du noir de fumée, par rapport aux végétaux, mais bien à la méthode vicieuse dont on s'est servi pour déterminer les températures de l'air et des plantes; effectivement, si l'on substitue une feuille végétale au noir de fumée, dans la disposition adoptée pour nos expériences, le froid produit sur le thermomètre n'est plus que de 1 à 2 degrés, comme dans les observations ci-dessus indiquées;

5°. Que les touffes de coton ou de laine communiquent aux thermomètres des degrés de froid deux à trois fois plus considérables que ceux obtenus au moyen du noir de fumée et des feuilles végétales; que de tels excès diminuent en condensant la matière autour du réservoir thermométrique, et se réduisent à une fraction de degré pour les étoffes fines et serrées, de coton et de laine, d'où la conséquence que la plus grande action de ces substances ne provient guère de leur plus grand pouvoir rayonnant, mais de l'air interposé entre les fils dont elles se composent;

6°. Que le degré de froid dû au rayonnement nocturne des corps ne varie point avec la température plus ou moins élevée de l'atmosphère.

Nous allons tâcher de prouver maintenant que certaines différences nocturnes de chaleur, d'humidité et de précipitation aqueuse ne proviennent pas, ainsi qu'on l'admet tacitement dans la théorie de Wells, de l'action directe du froid dû à la radiation des plantes et des portions découvertes du sol; et que presque tous les faits qui précèdent et

accompagnent la rosée résultent du séjour plus ou moins prolongé de l'air autour des surfaces rayonnantes.

Considérons d'abord une riche et vaste prairie bien garnie d'herbe, où le phénomène de la rosée se développe dans tout son éclat. Supposons l'air calme, le ciel pur et serein. Pour rendre le raisonnement plus clair, faisons abstraction de la partie élevée de l'atmosphère, et partageons le reste en deux couches : l'une *inférieure,* qui dépasse à peine l'herbe des prés ; l'autre *supérieure,* qui, partant de cette limite, s'élève de 30 à 40 mètres. Et quoique l'expérience nous ait montré que le *froid* dû au rayonnement nocturne des plantes, c'est-à-dire l'abaissement de leur température au-dessous de celle du milieu ambiant, atteint quelquefois 2 degrés, supposons-le d'un seul degré, et n'oublions pas que *ce froid est toujours le même, quelle que soit la température de l'atmosphère.*

Si l'air est à 20 degrés, les parties supérieures de l'herbe passeront à 19 degrés quelques instants après le coucher du soleil ; l'air qui les touche se refroidira, descendra dans l'intérieur des prés et arrivera sur le sol : ce mouvement de descente le long des feuilles et des tiges lui rendra nécessairement une portion de la chaleur perdue, et le forcera à remonter vers la partie supérieure de la prairie, où il éprouvera un nouveau degré de froid qui produira une seconde chute, et ainsi de suite ; en sorte que l'air de la prairie ou de notre couche *inférieure,* poussé par deux actions contraires, prendra bientôt un mouvement circulatoire tout à fait analogue à celui que l'on observe dans l'eau d'un vase placé sur le feu. Le froid engendré à la surface des prés se transmettra graduellement, par cette circulation aérienne, aux parties intérieures qui se refroidiront aussi ; d'autre part, et par rayonnement et par leur contact avec la portion supérieure des tiges, et la température de toute la masse d'air qui tourbillonne dans l'intérieur de la prairie baissera. Supposons-la descendue à 19°,5. Mais, d'après la loi

que nous venons de rappeler tout à l'heure, l'herbe doit se tenir constamment 1 degré au-dessous de l'air ambiant: elle aura donc acquis un $\frac{1}{2}$ degré de froid et sera passée de 19° à 18°,5. Si l'on répète le même raisonnement dans ces nouvelles conditions de température, il est évident que l'air tombera à 19 degrés et l'herbe à 18 degrés. Après cela, l'air arrivant à 18°,5, l'herbe descendra à 17°,5, et ainsi de suite; en sorte que, par l'*action* de l'herbe sur l'air, et par *la réaction* de l'air sur l'herbe, la température de la *couche inférieure* diminuera peu à peu de plusieurs degrés, et l'espace encombré par les plantes de la prairie, conservant toute sa vapeur, s'approchera nécessairement de l'état de saturation. Alors le thermomètre introduit dans cet espace marquera une température beaucoup plus basse que celle de la *couche supérieure*; l'hygromètre s'y tiendra tout près du maximum d'humidité, et le plus faible degré de froid suffira pour précipiter la vapeur aqueuse sur les corps qui s'y trouvent plongés.

Avant d'étudier la distribution de la rosée et du froid à différentes profondeurs de la prairie, remarquons que l'abaissement extraordinaire de température présenté dans les expériences précédentes par les thermomètres enveloppés de laine ou de coton, par rapport aux thermomètres vernis ou noircis (1), dérive d'une action tout à fait analogue à celle que nous venons d'examiner. En effet, l'air refroidi par le contact de la partie supérieure de ces enveloppes pénètre dans l'intérieur et tend à tomber vers le sol en vertu de sa plus grande pesanteur spécifique; mais les résistances mécaniques et l'attraction de cette multitude de fils entrelacés le tiennent pendant quelque temps suspendu en présence des parties qui rayonnent vers le ciel; il se produit alors une série d'actions et de réactions analogue à celle que nous venons d'examiner, et le mélange d'air et de coton

(1) Voyez la première partie de ce Mémoire.

ou de laine se refroidit beaucoup plus que la simple couche de vernis ou de noir de fumée appliquée au thermomètre. C'est par la même raison que, toutes choses égales d'ailleurs, les plantes à feuilles velues acquièrent une température un peu plus basse que les plantes à feuilles lisses et dénuées de poils, et se couvrent conséquemment d'une plus grande quantité de rosée. Mais revenons à la prairie.

Pour indiquer les portions de l'herbe qui se refroidissent le plus en vertu du rayonnement, nous avons tantôt employé constamment le mot *supérieures* au lieu de *sommités*, parce qu'en examinant les faits avec un peu d'attention, on ne tarde pas à reconnaître que si la première impression du plus grand froid se produit d'abord à la partie superficielle de la prairie, le minimum de température quitte bientôt la surface pour se porter dans l'intérieur. Supposons, en effet, notre *couche inférieure* partagée en trois subdivisions ou couches élémentaires : la première, composée de l'air qui enveloppe le sommet des herbes ; la seconde, formée de la partie sous-jacente, où les feuilles sont plus nombreuses et plus ou moins exposées à l'aspect de la région zénithale [qui est, d'après ce que nous avons vu, la plus active de toutes dans les phénomènes du rayonnement nocturne (1)] ; la troisième, enfin, constituée par l'air qui contient les tiges et les feuilles entièrement privées de la vue du ciel. Les sommités de l'herbe se trouvent certainement dans les conditions les plus favorables pour rayonner librement leur chaleur vers l'espace ; mais les feuilles y sont rares et exposées aux perturbations atmosphériques, de manière que la petite quantité d'air qui se refroidit en les touchant produit un effet à peine sensible sur le reste de la couche. La portion mitoyenne du pré étant plus abondamment pourvue de feuilles et plus abritée, sans être soustraite à l'action si puissante de la région zénithale,

(1) Premier Mémoire.

refroidit davantage l'air correspondant. Quant à la partie inférieure, où manque totalement l'aspect de la voûte céleste, elle ne peut transmettre à l'air ambiant que le froid dérivé de la communication des tiges ou de sa radiation vers les feuilles supérieures, et, par conséquent, la température de la dernière couche élémentaire sera d'abord la plus élevée de toutes. Mais l'air des deux couches supérieures descendra en vertu de sa plus grande pesanteur spécifique et réagira en même temps sur les parties rayonnantes de l'herbe; la réaction sera d'autant plus énergique que le mouvement aura lieu avec plus de lenteur. Or les obstacles sont moins nombreux chez la première couche que chez la seconde: l'air réagira donc plus fortement dans ce dernier cas; et ayant ainsi excité un plus grand abaissement de température dans la partie mitoyenne de l'herbe, il partagera lui-même par le contact cet excès de froid, et le communiquera en descendant à la partie supérieure de la troisième subdivision, qui finira, elle aussi, par acquérir une température inférieure à celle de la première.

Ainsi, les parties solides comprises dans les trois couches où nous supposons partagée l'herbe de la prairie commencent par se refroidir en raison de la quantité de chaleur que chacune d'elles peut vibrer librement vers l'espace; mais la réaction du milieu ambiant trouble bientôt cet ordre de choses, au point de rendre plus froides les feuilles et tiges beaucoup moins exposées à l'aspect du ciel que les sommités de l'herbe. Le thermomètre doit donc se tenir plus bas, étant plongé à une certaine profondeur de la prairie, que lorsqu'on le place au contact de la surface : c'est aussi ce que l'expérience confirme (1).

(1) Si la terre se trouvait dépourvue d'atmosphère, le *minimum* de température résiderait toujours dans les parties les plus exposées à l'aspect du ciel; un thermomètre fourré dans l'intérieur du pré marquerait, à toute heure de la nuit, une température plus élevée que celle d'un second thermomètre mis en contact avec les sommités de l'herbe. On voit par là com-

Cette distribution du froid et la plus grande humidité qui règne au milieu de l'herbe, à cause de l'évaporation de la terre, de la transpiration des plantes, et de la difficulté du renouvellement de l'air, rendront nécessairement la précipitation de la vapeur plus prompte à l'intérieur qu'à la surface de la prairie. Mais le mouvement descendant de l'air continuant toujours par suite du froid dû aux parties supérieures de l'herbe, et le mouvement ascendant par suite de la chaleur du sol, si celui-ci n'est pas trop humide, sa surface sera bientôt desséchée. Alors *l'air froid qui tombe se desséchera lui-même en s'échauffant au contact de la surface terrestre,* et pourra fort bien évaporer, en remontant, les premières gouttelettes d'eau déposées sur les parties basses de l'herbe, pour les laisser ensuite précipiter de nouveau sur les feuilles supérieures. Ce transport successif de la rosée ne s'effectuera jamais dans les terrains mouillés ou très-humides; et les portions inférieures de l'herbe y conserveront l'eau condensée à leur surface. Mais dans l'un et l'autre cas, la première apparition du météore aura lieu à une petite distance du sol, et s'étendra ensuite aux portions de plus en plus élevées des plantes, comme si la rosée sortait de la terre, et montait peu à peu dans l'atmosphère. Telle était, en effet, l'opinion des anciens philosophes, généralement adoptée par les physiciens du dernier siècle; et telle est encore l'idée fondamentale de l'hypothèse soutenue aujourd'hui par certains expérimentateurs, qui considèrent les phénomènes que nous venons de rapporter comme tout à fait contraires à l'explication de la rosée déduite du froid engendré par le rayonnement des corps.

Un autre fait qui, selon les mêmes expérimentateurs,

---

bien la présence de l'air modifie les effets du rayonnement nocturne, et combien on a eu tort de négliger la *réaction* de ce fluide dans la théorie de la rosée.

viendrait à l'appui de cette contradiction, serait l'abondance de la rosée par un temps parfaitement calme. Il est très-vrai qu'une grande tranquillité dans l'atmosphère favorise singulièrement la précipitation de la rosée; que le moindre vent la diminue, au lieu de l'augmenter, comme on l'a prétendu à tort dans ces derniers temps, et que souvent l'eau déposée atteint des proportions trop considérables pour provenir de la vapeur élastique contenue dans la petite quantité d'air située au contact des feuilles et autres substances rayonnantes. Mais nous avons vu notre *couche inférieure* de l'atmosphère perdre son état d'équilibre par suite du rayonnement nocturne des végétaux, et prendre un mouvement rotatoire qui commence d'abord par refroidir toute la masse fluide dont elle est formée, et continue ensuite lorsque l'air dépose la vapeur renfermée dans son sein; en sorte que le fluide en contact avec les feuilles change à chaque instant, se refroidit de plus en plus, et augmente, par de nouvelles précipitations, les gouttelettes liquides répandues sur les surfaces des corps.

Ajoutons que la quantité d'eau déposée ne dépend pas uniquement de la vapeur disséminée dans l'atmosphère, mais aussi, et surtout, de l'humidité du sol, et qu'elle abonde principalement lorsque la terre est imbibée d'eau, ainsi qu'on peut s'en convaincre aisément dans les pays où l'on pratique les arrosements artificiels. L'air se sature alors complétement chaque fois qu'il vient au contact du terrain; la quantité de vapeur qu'il dépose en effleurant les surfaces des corps refroidis par rayonnement est beaucoup plus considérable que dans le cas d'un sol sec ou à peine chargé d'humidité; et comme ces effets ont toujours lieu en vertu de la circulation établie chez la *couche inférieure* de l'atmosphère, on voit que l'air de cette couche constitue une espèce de véhicule, au moyen duquel le liquide répandu à la surface de la terre est successivement transporté sur les plantes et autres corps refroidis par le rayonnement

nocturne. Or on conçoit que la régularité de ce transport exige le calme de l'atmosphère; troublée par les vents les plus légers, elle est entièrement détruite sous l'action des vents forts, qui portent d'ailleurs, comme Wells l'avait déjà remarqué, une autre cause de perturbation dans la marche du phénomène, en communiquant aux plantes leur propre degré de chaleur, et en faisant ainsi disparaître cette faible différence de température entre les corps solides et le milieu qui les entoure, d'où dépend, en dernier lieu, le météore de la rosée.

On a prétendu trouver des preuves de l'existence d'*un courant de vapeur chaude exhalé par la terre,* et une objection contraire au principe du rayonnement nocturne dans les diverses proportions d'eau qui se déposent pendant les nuits calmes et pures sur les deux parois d'une cloche de verre renversée sur le sol; car il arrive souvent que la rosée se trouve plus copieuse à l'intérieur qu'à l'extérieur du vase. Mais la conclusion n'est nullement autorisée par le fait; car les phénomènes de circulation et de précipitation aqueuse décrite tantôt à l'égard de l'air et de l'herbe du pré se produisent aussi dans l'intérieur de la cloche, dont les parois se trouvent refroidis par le rayonnement : ces actions y deviennent même plus intenses, puisque l'air emprisonné est à l'abri des moindres agitations atmosphériques, et nous venons de voir que la quantité d'eau condensée à l'extérieur dépend, au contraire, du degré de calme qui règne dans l'atmosphère. Ainsi, la plus légère ventilation suffira pour rendre la précipitation plus abondante sur les parois intérieures de la cloche, sans qu'il en résulte pour cela aucune augmentation favorable à la prétendue exhalation vaporeuse de la terre, et contraire à la théorie de la rosée basée sur le froid résultant de la radiation nocturne.

Rien n'est plus simple maintenant que de comprendre pourquoi un corps rayonnant, tel qu'un morceau de bois

ou de pierre, posé sur un terrain mouillé vers le coucher du soleil, se couvre abondamment de rosée du côté inférieur, avant qu'une seule gouttelette liquide apparaisse du côté supérieur. Le corps soumis à l'action frigorifique du ciel est en présence de deux masses d'air : l'une, immobile et humide, parce qu'elle se trouve abritée, et située tout près de la surface terrestre; l'autre moins humide et abandonnée aux vicissitudes atmosphériques. La première sera donc plus disposée que la seconde à la précipitation de la vapeur, et la rosée devra d'abord se montrer sur la face tournée vers le sol; elle pourra même n'exister que sur cette seule face, si l'atmosphère est peu chargée d'humidité ou agitée par le vent. Ainsi, l'expérience d'une planche couverte de toile cirée, qui, étant couchée sur la prairie, fut trouvée parfois mouillée du seul côté inférieur, ne prouve nullement que *la rosée s'exhale de la terre, comme ces nuages de vapeur que l'on voit surgir d'un récipient plein d'eau chaude*.

L'humidité paraissant quelquefois vers la fin de la nuit à la surface d'un terrain desséché ne constitue pas davantage un argument favorable à cette hypothèse, et contraire au principe de la radiation nocturne, comme on a bien voulu le soutenir. En effet, deux causes peuvent contribuer conjointement ou séparément à la production du phénomène. Tout le monde sait que, lorsque le sol mouillé se dessèche par suite du vent ou du rayonnement solaire, l'eau qui est pénétrée à une certaine profondeur remonte en vertu de la capillarité, et vient humecter de nouveau la surface, lorsque la cause permanente du desséchement a cessé. D'ailleurs, le terrain découvert est lui-même doué, comme l'herbe, d'un pouvoir émissif propre, capable de le refroidir et d'attirer sur lui la précipitation de la vapeur atmosphérique, surtout dans les nuits longues et humides de l'automne, pendant lesquelles le froid engendré par le rayonnement de la surface pénètre plus profondément, et ne

peut plus être compensé par la chaleur des couches internes.

Les détails où nous sommes entré sont plus que suffisants pour montrer que le reproche de n'avoir aucun égard aux conséquences de l'humidité du sol, adressé plusieurs fois aux partisans de la théorie de Wells, est complétement faux : d'accord en cela avec l'opinion vulgaire, ces physiciens rapportent, au contraire, toute l'humidité atmosphérique qui engendre la rosée aux eaux répandues sur la surface de la terre. En effet la vapeur, *à l'état élastique et invisible*, pénètre dans l'atmosphère, non-seulement au moyen de la pluie, mais aussi par l'évaporation plus ou moins abondante de la mer, des lacs et des fleuves; les vents la transportent ensuite et la répandent jusque dans les pays les plus dépourvus d'eau. Si l'air et le sol sont imprégnés d'humidité, ainsi que cela arrive à l'égard des nuits tranquilles et sereines qui succèdent aux temps pluvieux, la rosée se montre partout avec une extrême profusion. Mais lorsque le temps est excessivement sec et l'atmosphère calme, l'action locale prédomine, surtout pendant la nuit, où l'équilibre de l'air n'est point troublé par la présence du soleil; et alors l'humidité atmosphérique est en raison de la proximité des sources. Or, pour amener l'air à déposer sa vapeur, il faut un abaissement de température plus ou moins considérable, selon le degré de l'humidité dominante : la précipitation de la vapeur atmosphérique sera donc plus tardive et plus pauvre à mesure que l'on s'éloignera davantage des réservoirs d'eau, et elle cessera complétement à une certaine distance, si l'air est suffisamment sec, quel que soit le degré de froid que les corps contractent en présence d'un ciel pur et serein. Voilà pourquoi, dans les temps de grande sécheresse, la rosée ne se montre plus que sur les plantes situées dans les lieux marécageux ou arrosés, le long des bords des lacs, des étangs et des rivières.

L'action frigorifique nocturne que les végétaux exercent sur l'air ambiant, et la réaction de ce fluide sur les végétaux, ne sauraient s'arrêter que lorsque la chaleur communiquée par la terre aux plantes est égale à la chaleur perdue par le rayonnement et le contact de l'air. Et cet état d'équilibre dans un système de corps si hétérogènes paraît exiger un temps considérable; car si le ciel est pur et l'atmosphère tranquille pendant toute la durée de la nuit, la température ne cesse pas de décroître à la surface terrestre jusqu'au lever du soleil. Ainsi, par un temps calme et serein, les basses couches de l'air devront être d'autant plus humides que la nuit sera plus avancée : c'est pour cela que, toutes choses égales d'ailleurs, la rosée se précipite en plus grande quantité et pénètre davantage dans l'intérieur des touffes de plantes, des haies, des arbustes, vers l'aurore que dans les premières heures de la nuit, et que la chute de ce météore est, généralement parlant, plus abondante de minuit au point du jour, que depuis le coucher du soleil à minuit. Par la même raison, la rosée est plus abondante en automne qu'en été, où, par suite de la courte absence du soleil, le rayonnement des plantes et le mouvement circulatoire du milieu ambiant ne durent pas assez pour produire une grande humidité dans la région inférieure de l'atmosphère.

Tout le monde a sans doute remarqué que les rosées sont moins fortes aux premiers jours du printemps que dans les nuits également longues des derniers jours de l'automne. Pour bien saisir la cause de cette différence, il nous suffira d'observer que les feuilles, d'où provient la plus grande partie du froid qui se manifeste de nuit dans les couches inférieures de l'atmosphère, sont rares et peu développées au commencement de la première saison, larges et nombreuses à la fin de la seconde; en sorte que le froid, et par suite l'augmentation du degré d'humidité étant plus grand dans le dernier cas, la précipitation de la rosée est

aussi plus abondante. Ajoutons à cela que la quantité de vapeur élastique existant dans un espace donné augmente plus rapidement que la température; et comme la chaleur diurne est généralement plus grande en automne qu'au printemps, on conçoit que, sous l'action du même rayonnement, il doive se précipiter une quantité de vapeur plus grande dans la première saison.

L'épaisseur de la couche d'air refroidie de nuit par le contact des plantes dépendra évidemment de la nature et de la richesse de la végétation : elle sera assez grande dans les prés abondamment pourvus d'herbe longue, serrée et vigoureuse ; moindre dans ceux où l'herbe est basse et chétive, et encore moindre sur les terrains découverts. La même chose aura lieu pour la position du minimum de température, qui se trouvera tout près du sol dans les endroits dénudés, et ne pourra guère subsister, ainsi que nous l'avons vu tout à l'heure, ni à la base ni au sommet de l'herbe, et se tiendra près des feuilles nombreuses et rapprochées qui subissent la seule action de la partie zénithale du ciel.

Ces conséquences directes de la théorie ont été parfaitement confirmées par ceux-là même qui nient l'origine de la rosée fondée sur le rayonnement nocturne, et croient expliquer le météore par l'exhalation du sol. En effet, ces messieurs ont trouvé le *maximum* de froid à 7 pouces de hauteur, dans un pré couvert d'une végétation luxurieuse, à 2 pouces dans un pré récemment fauché, et à une fraction de ligne au-dessus d'un terrain battu et entièrement privé d'herbe. Leurs thermomètres, mal préparés pour ces sortes d'observations, étant mis en contact avec les feuilles de diverses espèces de plantes, donnèrent des indications tantôt égales, tantôt inférieures, et *presque jamais supérieures* à celles des thermomètres librement suspendus à la même élévation au-dessus du sol. Et malgré des résultats si peu conformes à leur manière de voir, ils ont continué à

soutenir que l'abaissement observé de nuit dans la température des plantes ne provenait point de leur rayonnement, mais *de la présence d'une mince couche d'air froid qui, à la chute du soleil, paraissait tout à coup près de la surface terrestre*, en substituant ainsi l'effet à la cause, et en tombant par là dans une des plus grandes fautes que l'on puisse reprocher aux observateurs des sciences naturelles.

Le froid produit par le rayonnement des feuilles végétales, du terrain, ou de tout autre corps exposé à l'action nocturne d'un ciel pur et calme, précède toujours, comme nous l'avons dit, la chute de la rosée. La condensation de la vapeur communique d'abord à la substance rayonnante la chaleur dégagée dans le passage de l'état aériforme à l'état liquide : mais cette chaleur s'efface bientôt en vertu du grand pouvoir émissif de l'eau ; en sorte que le corps mouillé, conservant toujours une température inférieure à celle du milieu ambiant, continue à se charger de rosée. Tout cela peut être aisément vérifié dans les champs, au moyen de l'observation et de nos thermomètres à bouchon et à armure métallique.

Il faut remarquer toutefois que, dans certains cas, la température nocturne des feuilles, sous un ciel serein, peut égaler et même surpasser pour quelques instants la température de l'air ambiant, lorsqu'au milieu du calme et des phénomènes de froid et de rosée qui en résultent, un vent subit vient enlever au corps rayonnant l'air qui l'environne, et à lui substituer celui d'autres corps placés dans des conditions plus favorables au refroidissement. L'herbe située sous un arbre par exemple, enveloppée tout à coup par l'air enlevé au pré voisin, se montrerait d'abord plus chaude que le milieu ambiant, et finirait par contracter plus tard la même température, si l'action du vent était suffisamment prolongée. Mais ces anomalies sont rares et facilement reconnaissables, à cause du vent qui doit nécessairement les précéder ou les accompagner.

On a vu, dans le premier Mémoire, que deux de nos thermomètres à armure métallique, l'une desquelles était polie et l'autre couverte de noir de fumée, de vernis, de sciure de bois ou de feuilles végétales, marquaient la même température à l'air libre, lorsqu'on avait soin de les soustraire à l'aspect du ciel serein au moyen de vases en métal fermés de toutes parts; mais qu'ils indiquaient des températures différentes aussitôt qu'on ôtait les couvercles des récipients, car alors le premier se tenait à peu près immobile, pendant que le second descendait en quelques minutes de 3 à 4 degrés. Cette expérience suffit pour rendre raison de la faible quantité de rosée que l'on remarque sous les arbres, dans l'intérieur des haies et dans tous les lieux où la communication calorifique entre le ciel et la terre est plus ou moins interceptée; les substances rayonnantes s'y conservent plus ou moins sèches, parce que le froid qui résulte de leurs radiations nocturnes est nul ou moins prononcé que dans les lieux ouverts, comme on peut d'ailleurs le constater directement à l'aide du thermomètre.

Il serait sans doute superflu d'ajouter que l'action des nuages sur la rosée, et le froid qui la précède et l'accompagne, est parfaitement analogue à celle des arbres ou de tout autre obstacle qui ôte plus ou moins au corps rayonnant l'aspect de la voûte céleste. Les nuages supérieurs diminuent, les inférieurs font complétement disparaître la différence entre la température des plantes et celle du milieu ambiant, et avec elle, le refroidissement graduel, l'humidité croissante et la précipitation de la vapeur.

On sait que la rosée est moins abondante sur les arbustes que sur les plantes herbacées, et qu'on trouve à peine quelques traces de ce météore nocturne sur le sommet des arbres doués d'une certaine élévation. L'explication de ce fait se présente d'elle-même, si l'on considère que, malgré

leur grand pouvoir émissif, les feuilles des plantes élevées ne sauraient se refroidir autant que l'herbe de la prairie, ni précipiter la même quantité d'eau :

1°. Parce qu'elles sont plus exposées à l'action des vents que les feuilles des plantes rapprochées de la surface terrestre.

2°. Parce que la couche atmosphérique qui les enveloppe est moins humide que celle en contact avec le sol.

3°. Parce que l'air qui vient se refroidir et se condenser autour d'elles traverse la masse du feuillage, et tombe à terre sans pouvoir remonter, comme dans le cas de l'herbe, vers les feuilles supérieures, ni réagir sur elle ni abaisser suffisamment sa température, et acquérir ainsi le degré d'humidité nécessaire à une précipitation abondante de rosée.

Les courants d'air qui descendent du haut des arbres doivent troubler, ainsi que toute autre agitation de l'atmosphère, les actions et réactions entre les corps voisins et le milieu qui les entoure, et rendre ainsi moins intense le degré de froid que ces corps contracteraient dans un air tranquille. Par conséquent, l'herbe située tout près des arbres sera moins froide et moins mouillée par la rosée que celle qui se trouve au milieu du pré, non-seulement parce que sa radiation vers l'espace se trouve en tout ou en partie interceptée, mais aussi parce que le milieu ambiant y est moins tranquille; et ces deux causes réunies produiront la différence si marquée de température que l'on éprouve dans les nuits calmes et pures en passant de la prairie au bois, ou du bois à la prairie.

Lorsque l'on réfléchit aux nombreuses inégalités de température résultant, la nuit comme le jour, de la nature, de la forme, de l'exposition et de la culture du sol, on ne tarde pas à se convaincre que le véritable équilibre n'existe jamais dans l'atmosphère; ce que nous appelons *calme de l'air* n'est, à proprement parler, qu'un état d'agitation

moins vive de ce fluide. C'est par suite d'une telle perturbation incessante de l'atmosphère, que la couche d'air refroidi par le contact des plantes et du sol se mêlera peu à peu aux couches supérieures, jusque dans les temps les plus calmes en apparence : la quantité d'air condensé par le contact des plantes ira d'ailleurs en s'accumulant sur le sol à mesure que la nuit avance, et atteindra des hauteurs de plus en plus considérables. De là l'origine des deux faits découverts par Péclet et Dufay, savoir, l'inversion nocturne de la température atmosphérique qui, par un temps calme et serein, diminue au lieu d'augmenter, comme de jour, en approchant du sol; et la précipitation de la rosée, d'autant plus tardive sur le corps isolé ou entouré de plantes, que sa distance à la surface terrestre est plus grande.

Ainsi, les limites que nous avons supposées entre les deux couches *inférieure* et *supérieure* ne seront jamais bien tranchées; et le froid et l'humidité diminueront par degrés insensibles à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère. On comprend, toutefois, que la transition sera plus ou moins brusque, selon la nature du sol et l'heure des observations; et si l'air possédait une couleur sensible dans l'obscurité, nous verrions, le soir, cette couleur devenir plus marquée près de la surface terrestre jusqu'à une certaine hauteur, d'autant plus grande que la nuit serait plus avancée, et former ainsi une espèce de zone plus ou moins large et plus ou moins prononcée, qui suivrait la distribution générale de la végétation, atteindrait le *maximum* d'intensité sur les prairies et les champs garnis de plantes basses, serrées et touffues, et s'étendrait de tous côtés jusqu'aux dernières bornes de l'horizon.

De tout ce qui précède, il s'ensuit que le principe de Wells sur la formation de la rosée en vertu du rayonnement des corps peut être parfaitement défendu contre les violentes attaques dont il a été l'objet dans ces derniers

temps; que cependant les matières rayonnantes se refroidissent beaucoup moins qu'on ne le croyait, à cause de la mauvaise disposition des instruments précédemment employés dans ces sortes de recherches. D'autre part, Wells, ses partisans et ses adversaires, paraissent n'avoir fait aucune attention au grand rôle que joue, dans le phénomène de la rosée, le fait bien connu de la différence invariable entre la température de l'air et celle du corps rayonnant; en sorte que tous ont complétement négligé la réaction du milieu, qui exerce une influence si remarquable sur la distribution et l'intensité du froid produit par la radiation nocturne du sol. Nous avons tâché de remplir cette lacune; et, en prenant pour point de départ le faible degré de froid qui se produit incontestablement dans les végétaux et toute autre substance rayonnante exposée à l'air libre, par une nuit calme et pure, nous sommes arrivé à expliquer nettement : 1° La grande différence de température entre l'air qui environne les plantes basses des prés et des champs, et l'air superposé; 2° le froid plus grand à l'intérieur qu'à la surface des prés; 3° la grande humidité qui règne toujours dans la couche d'air où sont plongées les plantes dès le premier moment de la précipitation de la rosée; 4° l'action favorable d'un calme parfait dans l'atmosphère; 5° l'accumulation de la rosée pendant toute la durée de la nuit; 6° la formation de ce météore, plus copieuse de minuit au point du jour, que du coucher du soleil à minuit; 7° son abondance sur les plantes à feuilles velues; 8° sa petite quantité sur les arbres, comparativement à celle qui se dépose sur l'herbe; 9° son transport ou invasion progressive de bas en haut; 10° sa différente proportion dans les diverses saisons; 11° et, enfin, toutes les circonstances sans exception qui précèdent et accompagnent, à une époque quelconque de l'année, l'apparition de la rosée sur la surface terrestre. Le principe de l'abaissement invariable de la température des corps exposés à l'air libre pendant

les nuits calmes et sereines, au-dessous de la température de l'atmosphère, constitue donc la base fondamentale sur laquelle s'appuie la théorie du météore qui nous occupe.

Résumons-nous. La rosée n'est pas un effet immédiat du refroidissement produit par la radiation nocturne des végétaux sur la vapeur de l'atmosphère, comme on l'admet dans la plupart des Traités de physique et de météorologie, mais une conséquence d'une série d'actions et de réactions entre le froid dû au rayonnement des plantes et le froid transmis à l'air environnant. L'herbe se refroidit peu au-dessous de la température de l'air, mais elle lui communique bien vite une portion du froid acquis; et comme la différence de température entre le corps qui rayonne et le milieu ambiant est indépendante de la valeur absolue de la température régnante, l'herbe entourée d'air plus froid abaisse davantage sa température et communique un nouveau degré de froid à l'air, qui réagit à son tour sur l'herbe et l'oblige à acquérir une température encore plus basse, et ainsi de suite. En attendant, le milieu perd son état d'équilibre et contracte une espèce de circulation dans le sens vertical, à cause du mouvement descendant des parties condensées par le froid des feuilles supérieures, et du mouvement ascendant des parties qui ont touché la surface terrestre. Or le refroidissement graduel et le contact du sol tendent évidemment à augmenter l'humidité de la couche d'air, et l'amènent ainsi peu à peu vers le point de saturation. Alors le faible degré de froid produit directement par la radiation des corps suffit pour condenser la vapeur contenue dans l'air qui l'environne; et comme les causes qui donnent lieu au mouvement circulatoire et à l'humidité de l'air persistent pendant toute la durée de la nuit, la quantité d'eau déposée sur les feuilles augmente indéfiniment.

La plus grande partie du froid nocturne est due au développement des feuilles qui présente au ciel une immense quantité de corps minces à larges surfaces, et presque com-

plétement isolée ; voilà pourquoi les rosées sont très-faibles en hiver, et moins fortes les nuits des premiers jours du printemps que dans les nuits également longues de l'automne. La rosée est d'ailleurs plus abondante en automne, parce que les journées étant alors plus chaudes qu'au printemps, et la vapeur augmentant plus rapidement que la température, un même degré de froid, tel que l'abaissement invariable de la température des plantes au-dessous de celle de l'atmosphère, condense une plus grande quantité de vapeur.

Le plus léger souffle de vent trouble la circulation de la couche inférieure de l'atmosphère, et diminue nécessairement l'accumulation de la rosée. Un vent fort en empêche la formation en apportant continuellement de la chaleur, et surtout en renouvelant sans cesse la couche d'air comprise entre le sommet des plantes et la surface terrestre, et lui ôtant ainsi la possibilité d'acquérir graduellement ce haut degré d'humidité nécessaire à la précipitation de la vapeur, en vertu du petit degré de froid que les plantes contractent par rapport au milieu ambiant.

Les différences de rosée sur les corps proviennent toutes, ou de leur divers degré de pouvoir émissif, ou de leur diverse exposition par rapport à la voûte céleste, ou de l'état hygrométrique de l'espace environnant, ou des obstacles plus ou moins grands qui retardent la descente de l'air et favorisent ainsi plus ou moins sa réaction frigorifique ; ou enfin, du voisinage du sol, qui permet le retour de l'air sur les substances rayonnantes, et donne lieu à cette circulation aérienne, d'où résultent le refroidissement graduel et l'augmentation successive de l'humidité dans la couche inférieure de l'atmosphère.

Pour compléter l'étude de notre sujet, il ne nous reste plus maintenant qu'à examiner l'intensité du refroidissement nocturne et la distribution de la rosée dans les diverses régions du globe.

On a fait beaucoup d'observations pour connaître la tem-

pérature diurne en différents lieux de la terre, mais très-peu dans le but de déterminer la chaleur nocturne; en sorte que nous ignorons presque totalement quels sont les véritables rapports de température entre le jour et la nuit, sous diverses latitudes et dans les différentes saisons de l'année. D'après les idées émises précédemment, on voit cependant que, dans les temps calmes et sereins, la différence de température entre le jour et la nuit doit être d'autant plus grande, que la végétation est plus riche et la nuit plus longue; et nous avons déjà remarqué que, dans les nuits des premiers jours du printemps, la végétation étant peu développée, la température s'abaisse moins que dans les derniers jours d'automne, où les plantes conservent encore une partie de leurs feuilles. Nous ajouterons maintenant que, dans les pays où le feuillage est généralement étroit et vertical, comme celui de la Nouvelle-Hollande, la température nocturne doit être moins basse, relativement à la température diurne, que dans les terres d'égale latitude, couvertes de plantes analogues à celles qui croissent dans les autres pays.

Mais en laissant de côté tout ce qui tient aux alternatives des saisons dans nos climats tempérés, et aux différences de végétation dans les pays situés sous la même latitude, il est aisé de se convaincre que la plus grande différence entre la température du jour et celle de la nuit aura lieu sous la zone torride, et que là aussi les rosées seront, en général, plus abondantes que dans toute autre station du globe. En effet, dans les pays froids et tempérés, les deux principaux éléments du refroidissement nocturne marchent pour ainsi dire en sens inverse, puisque la nuit est longue lorsque la terre se trouve dénuée de végétation, et courte lorsque les plantes sont richement pourvues de feuilles. Mais sous l'équateur, la végétation ne manque jamais, la nuit est toujours longue, et presque entièrement privé de crépuscules; et dans les pays environnants qui constituent la zone tor-

ride proprement dite, lorsque la période nocturne dépasse quelque peu la période diurne, la pluie tombe par torrents, et les plantes se garnissent mieux de feuilles que dans toute autre saison de l'année. La plus grande différence entre les températures des jours et des nuits calmes et sereines se produira donc, dans les terres équatoriales, peu de temps après la saison des pluies; et comme il régnera alors dans l'atmosphère une forte dose d'humidité, la rosée sera, elle aussi, très-abondante à cette époque. D'autre part, puisque la zone torride possède la plus haute température atmosphérique connue, le refroidissement nocturne devra y précipiter, en vertu de la divergence mentionnée ci-dessus entre la progression de la vapeur et celle de la température, une quantité d'eau plus grande qu'en tout autre pays. Les rosées sont effectivement d'une telle richesse dans les terres équinoxiales, que M. de Humboldt n'hésite pas à comparer leurs effets à ceux d'une véritable pluie.

Un fait assez curieux et fort peu connu, qui semble au premier abord en contradiction avec ce que nous venons de dire, c'est l'extrême faiblesse ou le manque absolu de rosée sur cet assemblage très-étendu de petites îles de la zone torride, généralement fertiles et plus ou moins pourvues de plantes, que les géographes désignent sous le nom de Polynésie. Mais avec un peu d'attention on ne tarde pas à reconnaître, dans cette anomalie apparente, une des preuves les plus frappantes de la vérité des vues théoriques développées dans le cours de ce Mémoire. En effet, quelle que soit l'humidité de ces petites îles, parsemées çà et là dans l'immensité de la mer comme les oasis dans le désert, et leur tendance au refroidissement, par suite de la longueur des nuits et de la richesse de la végétation, la faible étendue de leurs territoires rend la colonne atmosphérique superposée à chacune d'elles aisément perméable jusqu'au centre par l'air de la mer environnante. Cette invasion est d'ailleurs favorisée par les vents alizés qui dominent

constamment dans ces parages. Or on sait que l'air conserve, au milieu des grandes mers, une température sensiblement constante. La couche d'air refroidie par le contact du sol sera donc échauffée par son mélange avec l'air qui lui arrive sans cesse de la mer, et la différence entre les températures de jour et de nuit étant excessivement faible, la rosée ne pourra guère se former, ou ne se montrera qu'en très-petite proportion.

Des causes tout à fait analogues empêchent la formation de la rosée sur les navires qui traversent les vastes solitudes de l'Océan. Mais ce qu'il y a de vraiment singulier, c'est l'apparition du météore à bord de ces mêmes navires arrivant plus tard dans le voisinage de la terre ferme. Ainsi, les navigateurs qui vont du détroit de la Sonde à la côte de Coromandel s'aperçoivent qu'ils sont près d'atteindre le but de leur voyage lorsque les cordes, les voiles et autres objets placés sur le pont du navire se mouillent de rosée pendant la nuit (1). On concevra aisément la raison de cet étrange phénomène, si l'on part du fait, bien démontré par l'expérience, que dans les régions équatoriales l'air marin conserve, non-seulement une température sensiblement constante de jour et de nuit, mais aussi un état hygrométrique assez éloigné du point de saturation; et que les choses se passent tout autrement par rapport à l'air terrestre, qui, de jour, est plus sec que l'air de la mer, mais qui, de nuit, peut fort bien acquérir, dans les pays suffisamment pourvus d'eau ou assez rapprochés des côtes, une humidité beaucoup plus grande en vertu des actions et réactions frigorifiques dont il a été question ci-dessus. Or le vent terrestre, qui souffle toujours de nuit sur le rivage des pays méridionaux lorsque le ciel est pur, transporte cet air humide jusqu'à une certaine distance au milieu de la mer. Alors le faible degré de froid que prennent les

---

(1) Le Gentil, *Voyages*, tome I, page 625.

objets librement exposés sur le pont du navire, tout incapable qu'il est de condenser la vapeur de l'atmosphère marine, suffit cependant pour précipiter celle de l'air qui a subi le contact nocturne du sol.

Concluons que la rosée, faible ou nulle vers les pôles, à cause de l'extrême brièveté des nuits d'été, devient de plus en plus abondante en approchant de l'équateur; que cependant la marche générale du phénomène est très-modifiée par l'étendue, la nature et la position du terrain plus ou moins cerné par la mer, plus ou moins couvert de montagnes, de ravins, de lacs, de prairies, de marécages ou d'eaux courantes. Les côtes de l'Égypte, de la mer Rouge, du golfe Persique, du Chili et du Bengale, sont célèbres par la grande richesse de leurs rosées (1); les terres désertes de l'Afrique centrale, et les provinces internes de Bahia, de Fernambouc, d'Urmie et de Mazanderan, dans le Brésil et la Perse, par l'absence presque totale de ce météore nocturne (2).

Le phénomène de la rosée peut servir, dans certains cas, à faire reconnaître le voisinage d'une masse d'eau cachée aux regards de l'observateur. Ainsi, ce météore, qui manque presque complétement dans certaines vallées stériles parcourues par l'Euphrate, acquiert une intensité suffisante pour former des gouttelettes visibles lorsqu'on est encore éloigné de quelques milles des bords de ce fleuve masqués par le terrain (3). Et le major Denham dit qu'indépendamment de la chaleur suffocante et du froid assez vif qu'il endura pendant la nuit dans son mémorable voyage à travers le Sahara, il eut surtout à souffrir de l'extrême sé-

(1) *Voyez* les Voyages de Volney, t. I, p. 51 ; de Burckhardt, p. 423; de Niebuhr, page 10; de Ker Looter, tome II, page 123; de Le Gentil, tome I, page 624; de Ruppel, page 186.

(2) Voyages de Spix et Martius, tome II, page 624; d'Olivier en Perse, tome I, pages 123 et 145; de Ker Looter, tome II, pages 63 et 69.

(3) Olivier, tome II, page 225.

cheresse de l'air jusqu'à une certaine distance du Tschad, où la vue de l'eau manquant encore complétement sur tous les points de l'horizon, les rosées commencèrent à paraître, faibles d'abord, puis de plus en plus fortes, et tellement abondantes lorsqu'on parvint près des rives de ce grand lac africain, que les habits des personnes qui restaient quelque temps hors des tentes en étaient tout trempés (1).

Quant à l'intensité du froid que cet intrépide voyageur éprouva de nuit dans le désert, elle ne dérive, à mon avis, ni de l'extrême limpidité du ciel, ni d'un excès de transpiration cutanée, mais du grand calme nocturne de cette région désolée, qui permet au sol d'agir avec force sur l'air, et de recevoir avec la même énergie la réaction de ce fluide. Remarquons d'abord qu'un pays aride, plat, monotone, horizontal et uniformément étendu, comme cette immense plaine de l'Afrique septentrionale, si bien caractérisée par les Arabes sous le nom de *mer sans eau* (el bâar billa mâa), ne présente aucune cause capable de troubler pendant la nuit l'équilibre de l'air; en sorte que celui-ci doit s'y tenir dans un état presque absolu de repos, quelque temps après le coucher du soleil. Le sol du désert étant d'ailleurs composé de terrains secs, sablonneux, et doués d'une mauvaise conductibilité, ne saurait recevoir de l'intérieur qu'une bien faible compensation en échange de la chaleur perdue. Le corps solide, rayonnant de nuit vers l'espace, et le milieu ambiant, seront donc immobiles et isolés, et se trouveront ainsi en des conditions très-favorables pour réagir énergiquement entre eux, et abaisser considérablement leur température.

Un autre phénomène résultant du concours des deux actions refroidissantes excitées successivement dans le corps rayonnant et le milieu qui l'enveloppe, c'est la congélation de l'eau, produite artificiellement au Bengale pendant les

(1) *Denham Narrative*, etc., page 49.

nuits calmes et sereines. Il serait superflu de répéter ici les détails relatifs à ce procédé, dont la description se trouve insérée dans tous les Traités de physique. En effet, il suffira de rappeler que les vases, fort bas et découverts, contenant le liquide à congeler, sont disposés au fond de certaines excavations pratiquées dans le sol, et *environnées d'un rebord en terre de 4 à 5 pouces de hauteur*; que l'eau, dont le pouvoir émissif est à peu près égal à celui des feuilles des plantes et du noir de fumée, *ne descend pas même de 2 degrés plus bas qu'un thermomètre couvert placé à ses côtés*, et que souvent la glace se forme lorsque le thermomètre, élevé de 4 à 5 pieds, *marque* 5 *à* 6 *degrés au-dessus de zéro*, pour en déduire immédiatement que l'eau abaisse peu à peu sa température jusqu'au zéro de l'échelle thermométrique, moyennant une série d'actions et de réactions parfaitement semblables à celles qui produisent, dans les mêmes circonstances du calme et de la limpidité du ciel, le froid nocturne de toute autre matière rayonnante exposée à l'air libre, et le décroissement de la température atmosphérique à mesure que l'on approche de la surface terrestre.

C'est par suite de ces mêmes actions frigorifiques que les bourgeons des plantes, et les eaux peu profondes des fossés et des mares répandues çà et là dans la campagne, gèlent souvent pendant les nuits tranquilles et pures du printemps, lorsque le thermomètre marque plusieurs degrés au-dessus du point de congélation.

Nous supprimons la troisième et dernière partie du Mémoire, destinée à combattre l'hypothèse qui déduit la rosée de l'exhalaison du sol et de l'apparition mystérieuse d'une couche d'air froid à la surface terrestre. Cette polémique, utile en Italie, où la formation de la rosée par soulèvement est encore enseignée dans certaines écoles placées sous la protection du Gouvernement autrichien, nous paraît superflue pour les personnes qui, ayant lu attentive-

ment les pages précédentes, ne sauraient conserver l'ombre du doute sur la véritable origine du phénomène.

Nous rappellerons seulement l'attention du lecteur sur deux sujets traités dans la troisième partie du Mémoire de M. Melloni, savoir : l'expérience au moyen de laquelle on oblige la rosée à se déposer sur quelques parties d'une surface métallique, en conservant les autres à leur état habituel de sécheresse ; et la théorie du *serein*, ou de cette pluie excessivement fine qui tombe quelquefois pendant les belles soirées d'été sous un ciel pur et sans nuages.

L'expérience, qui est décrite en détail dans la première des deux Lettres de M. Melloni à M. Arago, imprimée dans ces Annales, consiste à vernir partiellement l'une des deux surfaces d'un disque de fer-blanc très-mince; à couvrir ensuite une partie de la surface vernie avec une espèce de petit toit détaché en métal poli, et à exposer, pendant une nuit calme et pure, le système des deux lames à l'air libre, en sorte que le côté verni et partiellement abrité sous le toit métallique soit tourné vers le ciel, et la surface entièrement polie vers le sol. La rosée se dépose en grande quantité sur la surface découverte du vernis, et de là, en décroissant, sur les parties adjacentes. Le toit de métal poli reste entièrement sec et brillant, ainsi que les parties centrales de l'un et de l'autre côté du disque sous-jacent; le reste de la surface qui regarde le sol se trouve, au contraire, tout plein de rosée.

Certaines expériences de Wells avaient montré que la rosée ne tombe pas du ciel; d'autres, qu'elle ne s'élève pas du sol. L'expérience de M. Melloni prouve en même temps ces deux vérités ; car il y a des portions de métal mouillées par la rosée, et d'autres parfaitement sèches et brillantes au-dessus et au-dessous du système des deux lames, c'est-à-dire du côté qui regarde le ciel, et du côté tourné vers la surface terestre. Elle prouve en outre, incontestablement, que les métaux refroidis par la juxtaposition d'une matière rayon-

nante condensent la vapeur élastique de l'atmosphère aussi bien que les feuilles des plantes, et que, par conséquent, le manque ordinaire de la rosée sur les surfaces polies de ces corps ne provient, ni d'une force répulsive particulière, comme le prétendait Leslie, ni d'une action électrique, comme le croyait Saussure, ni de la chaleur dégagée par la réaction chimique du métal sur la vapeur aqueuse, comme M. Fusinieri a bien voulu le soutenir dans ces derniers temps; mais uniquement de l'extrême faiblesse de leur pouvoir émissif, qui n'engendre pas un degré de froid suffisant pour produire la condensation de la vapeur élastique répandue dans le milieu ambiant. Cette expérience est donc une espèce de preuve collective, qui résume en elle-même les principes fondamentaux de la rosée développés dans la seconde partie du Mémoire.

Quant à la théorie du *serein*, nous ne saurions mieux faire que de donner la traduction du passage où elle se trouve indiquée.

« Plusieurs auteurs, dit M. Melloni, attribuent au froid » résultant du rayonnement de l'air la pluie excessive» ment fine qui tombe quelquefois à ciel serein, pendant la » belle saison, quelques instants après le coucher du soleil. » Mais, comme on ne connaît encore aucun fait qui dé» montre directement le pouvoir émissif des fluides élas» tiques purs et transparents, il me semble plus conforme » aux principes de la philosophie naturelle d'attribuer cette » espèce de pluie au rayonnement et à la condensation sub» séquente d'un léger voile de vapeur vésiculaire répandu » dans les couches élevées de l'atmosphère, de manière à » ne pas altérer considérablement la teinte azurée du ciel. » Les beaux phénomènes de coloration qui paraissent à » l'occident lorsque les rayons solaires quittent notre » hémisphère m'ont souvent fourni l'occasion de voir » des nuages isolés, qui duraient depuis quelque temps, » diminuer tout à coup en volume et en densité aussitôt

» qu'ils cessaient d'être frappés par le soleil, et s'effacer
» bientôt complétement sans laisser aucune trace de leur
» existence antérieure. En méditant sur les causes de ces
» disparitions, il m'a paru évident que la partie supérieure
» du nuage ne recevant plus, après le coucher du soleil,
» aucune compensation à la chaleur rayonnée vers l'espace,
» se condense en eau et est remplacée par la couche sous-
» jacente qui éprouve les mêmes vicissitudes, et ainsi de
» suite; en sorte que tout le nuage se trouve bientôt réduit
» en gouttelettes liquides qui passent à l'état de fluide élas-
» tique en tombant dans les espaces inférieurs (1). »

D'autre part, le serein tombe toujours en été ou au commencement de l'automne, à la fin des journées chaudes, humides, sous un ciel tant soit peu hâlé et blanchâtre. Il y a donc tout lieu de croire que l'air est alors saturé d'humidité jusqu'à une certaine élévation, et que la portion supérieure de cette vapeur diaphane se transforme, à cause du froid qui domine dans les hautes régions de l'air, en vapeur vésiculaire. Ces vésicules, assez rares et assez uniformément répandues pour ne produire qu'une légère teinte de blanc qui ne change pas notablement la couleur propre de l'atmosphère, perdraient donc, avec les derniers rayons du soleil couchant, la chaleur qui répare les pertes dues à leur rayonnement vers l'espace; il y aurait abaissement de température et formation de petites gouttes qui, traversant dans

(1) C'est peut-être une action de ce genre qui a contribué à accréditer près du peuple l'opinion que la lumière de la pleine lune dissipe les nuages, car alors les vapeurs vésiculaires sont abandonnées par les rayons directs ou diffus du soleil, et commencent à se refroidir en vibrant leur propre chaleur vers l'espace, au moment même où la lune s'élève sous l'horizon. J'observerai cependant que l'obscurité pourrait fort bien jouer plus tard un certain rôle dans la production du phénomène. Je fais cette remarque, parce qu'en regardant la lune avec une bonne lunette, il m'est arrivé plusieurs fois de voir son disque traversé par des lambeaux de nuages, lorsque les étoiles brillaient partout, et que le ciel avait un aspect complétement serein.

leur chute les couches inférieurès d'une atmosphère saturée d'humidité, ne pourraient subir qu'un faible degré d'évaporation, et arriveraient ainsi jusqu'à la surface de la terre.

NOTE

Sur les diverses teintes de la glace des glaciers, et l'aspect varié des eaux qui proviennent de leur fusion;

PAR M. CH. MARTINS.

Dans la séance du 15 mars 1847, l'Académie des Sciences a reçu une communication de M. Durocher, intitulée : *Études sur les Glaciers du nord et du centre de l'Europe.* Cette Note contient quelques assertions erronées, qu'il me paraît utile de rectifier. L'auteur a reconnu, dit-il (page 444), « que l'interposition de l'eau entre les pores et » les fissures de la glace grenue contribue puissamment à » y développer la belle couleur bleue que l'on y admire. » Depuis longtemps, en effet, M. Agassiz a prouvé que la glace bleue contient plus d'eau que la glace blanche; mais la couleur bleue me paraît tenir plutôt à l'absence de l'air qu'à la présence de l'eau: car la glace blanche est infiltrée d'eau comme la glace bleue, mais la glace blanche est entièrement remplie de bulles d'air sphériques. Dans la glace bleue, celles-ci sont remplacées par l'eau d'infiltration. M. Célestin Nicollet l'a prouvé par des mesures directes, en montrant que 500 grammes de glace bleue ne contiennent que $0^{cent},5$ cubes d'air, tandis que le même poids de glace blanche en contient $7^{cent},5$ cubes. Aussi, quand on regarde un fragment de glace mi-partie bleu et blanc, on voit que la partie blanche est remplie de bulles d'air, tandis que la partie bleue en est complétement dépourvue. De son côté, M. Dollfus a montré que la pesanteur spécifique de la

glace blanche est de 871 ; celle de la glace bleue, 909, celle de l'eau étant 1000 : résultat qui confirme le précédent.

M. Durocher, pour prouver que la couleur bleue de la glace des glaciers tient à l'interposition de l'eau dans leurs fissures, rapporte l'observation suivante (1) : « Lorsqu'une » masse de glace flottante vient à chavirer, elle prend un » mouvement d'oscillation comme un pendule, et au » moment où elle émerge l'un des côtés, les portions im- » bibées d'eau présentent une teinte bleue d'une intensité » très-vive, mais qui s'affaiblit à mesure que l'eau, s'é- » coulant des fissures et des vacuoles de la glace, est rem- » placée par de l'air. »

Les seules glaces flottantes que M. Durocher ait observées sont celles de Magdalena-Bay, au Spitzberg. Mais dans le premier voyage au Spitzberg, dont il ne faisait pas partie, la corvette *la Recherche* a navigué en pleine mer par un gros temps, au milieu des glaces flottantes, du 16 au 19 juillet et du 7 au 8 août 1838. Ni M. Bravais, ni moi, ni aucun des membres de l'expédition n'a observé les changements de couleur dont parle M. Durocher. Je n'ai pas été plus heureux pendant les longues heures que j'ai passées en canot devant les glaciers de Bellsound et de Magdalena-Bay pour prendre la température de la mer; et je crains que M. Durocher n'ait été induit en erreur par une illusion d'optique. Chacun sait, en effet, que lorsqu'on pénètre dans une crevasse ou sous une voûte de glacier, la glace paraît bleue : cela tient à ce qu'une partie de la lumière qui illumine la cavité a traversé une certaine épaisseur de glace. Il en est de même des parties concaves qui entourent toujours une glace flottante à la ligne de flottaison; elles sont éclairées en partie par la lumière qui a traversé la glace surplombante; de là leur couleur azurée.

Scoresby, le Saussure du Nord, qui a fait six voyages consécutifs dans les mers polaires, a parfaitement analysé

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 489.

le phénomène lorsqu'il dit (1) : « La couleur prédominante » dans les glaces flottantes est celle des falaises de craie. Dans » les fractures récentes, la couleur est d'un beau vert d'éme- » raude, et dans *les cavités où la lumière est transmise à tra- » vers une portion de glace, elle est d'un bleu brillant.* » Lors donc qu'une glace chavire, les parties qui sortent de l'eau ne changent pas de couleur ; seulement le mode d'illumination n'est plus le même : au lieu d'être éclairées en partie par transmission, à travers la glace, elles le sont uniquement par réflexion, et, au lieu d'une teinte bleue, elles présentent une couleur blanchâtre.

Examinons maintenant, pour achever la démonstration, s'il est possible que « l'eau s'écoule des fissures et vacuoles de » la glace, » comme le prétend M. Durocher (2). Ces fissures, quand elles existent dans la glace des glaciers, sont complétement capillaires ; et ce n'est pas l'eau qui y est remplacée par de l'air, c'est au contraire l'air qui est remplacée par de l'eau, comme le prouvent les nombreuses bulles d'air qui s'échappent à la surface d'un glacier, et font entendre une crépitation semblable à celle d'un poumon sain qu'on presse entre les doigts. J'ai étudié à la loupe la glace des glaciers du Spitzberg (3) : je l'ai trouvée remplie d'une multitude de petites bulles d'air allongées et piriformes, qui lui donnaient un aspect finement strié ; mais je n'ai pas vu de fissures ni de vacuoles assez larges pour que l'eau pût s'en écouler et faire place à de l'air. Les *fig.* 4 et 5, *Pl. VI*, des *Nouvelles Études sur les glaciers actuels,* par M. Agassiz, représentant des injections de glace de glacier par des liquides colorés, montrent que ces fissures sont extrêmement capillaires, et qu'elles retiennent, par conséquent, l'eau contenue dans leurs interstices.

---

(1) *An Account of the northern whale fishery*, page 175.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 489.

(3) Observations sur les glaciers du Spitzberg. *Bibliothèque universelle*, juillet 1840, le paragraphe sur la *Nature de la glace*.

M. Durocher affirme ensuite (1) que les eaux qui s'écoulent des champs de neige et des glaciers présentent une teinte bleue de ciel très-prononcée. « Lorsque, ajoute-» t-il, les détritus mélangés à l'eau sont gris, ils ne por-» duisent d'autre effet que d'en pâlir la teinte bleue, et la » faire passer au bleu sale. » Cette assertion me paraît très-hasardée, surtout lorsqu'on l'applique également aux eaux fournies par la fonte des neiges, et à celles qui proviennent de la fusion des glaciers. Les premières sont plus ou moins pures, mais de couleur variée, sans présenter néanmoins la limpidité de celle des sources. Ainsi, le petit lac de Lioson, dans le canton de Vaud, alimenté par les neiges de la Tête-de-Moine, est du plus beau bleu d'azur. Le Bachalp-See, située à 2 275 mètres au-dessus de la mer, qui reçoit les eaux qui découlent des neiges du Faulhorn, est d'un vert jaunâtre.

Passons à l'examen des eaux qui sortent des glaciers. Elles sont toujours chargées d'une notable proportion de limon, résultat de la pulvérisation des fragments de roche, que le glacier broie dans sa progression incessante. Ainsi, de l'eau puisée à la surface de l'Aar, à quelques mètres du glacier du même nom, contient, d'après les expériences de M. Dollfus, 142 grammes de poudre impalpable par mètre cube d'eau. Il en est de même des torrents qui sortent des autres glaciers. Tous roulent des eaux troubles, grises, laiteuses ou noires, suivant la nature de la roche pulvérisée. De là les dénominations vulgaires de quelques torrents, empruntées à la couleur de leurs eaux. L'*eau noire* qui se jette dans le Rhône, près de Martigny-en-Valais, vient des glaciers de Trient et du Buet. La *Lutschine blanche* tire son origine des nombreux glaciers qui occupent le fond de la vallée de Lauterbrunn, et la *Lutschine noire* provient de ceux de la vallée de Grindelwald. Serait-il vrai, comme le dit M. Durocher (page 445), « que le limon des glaciers n'a

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XXIV, page 444.

» d'autre effet que de pâlir la teinte bleue, et la faire passer » au bleu sale? » Le géologue suisse Ebel avait déjà émis cette idée, il y a trente ans: « L'eau des glaciers, » dit-il (1), est d'un bleu blanchâtre, et les torrents qui en » sortent conservent cette couleur pendant plusieurs lieues, » lorsque d'autres ruisseaux ne l'altèrent pas en se mêlant » avec eux. » C'est, comme on le voit, la même opinion que M. Durocher a reproduite devant l'Académie. Néanmoins, je ne la crois pas fondée. Les eaux qui s'échappent des glaciers ne m'ont jamais paru bleues; c'est aussi l'avis de M. Agassiz, lorsqu'il dit, page 574 de son ouvrage sur les glaciers actuels: « C'est ce limon qui donne à l'eau des » glaciers *la teinte laiteuse qui les caractérise.* »

M. Schouw, qui a visité les glaciers de la Suisse et ceux de la Norwége, emploie la même comparaison. « Les eaux » qui s'écoulent des glaciers, dit-il (2), ont une teinte *lai-* » *teuse* due aux roches pulvérisées qu'ils tiennent en sus- » pension. »

Pour jeter un nouveau jour sur cette question, étudions la couleur de l'eau des glaciers à l'état de repos, lorsqu'elle est accumulée en grandes masses dans les lacs de la Suisse. Le lac de Genève, alimenté principalement par les eaux du Rhône qui proviennent de tous les glaciers du Valais, est, il est vrai, d'un bleu d'azur admirable; mais le lac de Brienz, qui reçoit exclusivement des eaux de glaciers, est d'une teinte *vert-pistache* très-prononcée. Cette teinte est également frappante lorsqu'on la considère du sommet du Faulhorn, c'est-à-dire à 2 120 mètres au-dessus de son niveau, ou de quelques mètres seulement au-dessus de sa surface. Nous avons constaté pendant des semaines entières, M. Bravais et moi, que cette teinte ne variait que très-peu suivant l'illumination; mais ce qui prouve décidément que

(1) *Manuel du voyageur en Suisse*, 3e édition, traduction française, tome II, page 521. Article GLACIERS.

(2) *Europa*, page 7.

ces teintes sont indépendantes de l'origine glaciérique des affluents, c'est que le lac de Thun, recevant ses eaux du lac de Brienz, avec lequel il communique à travers l'isthme d'Interlaken, est d'une couleur bleue qui égale quelquefois celle du lac de Genève. Le petit Gelmersee, alimenté par les glaciers du Gelmerhorn, est *vert-pistache* comme le lac de Brienz. Je citerai encore le lac du Kloenthal, dans le canton de Glarus. « On le distingue à peine, dit M. Raoul-» Rochette, de la prairie qui l'encadre, car ses eaux ont la » couleur de l'herbe qui le borde. » Ce lac est alimenté par les glaciers du Glaernisch et les neiges fondantes du Pragel. Le petit lac qui avoisine l'hospice du Grimsel est d'une teinte sombre; d'autres sont plus ou moins bleus. Au haut de la vallée de Kandersteg (canton de Berne), à 1 568 mètres au-dessus de la mer, se trouve le petit lac d'Oeschinen. Il est alimenté uniquement par les eaux qui tombent en nombreuses cascades des glaciers du Doldenhorn. Ce lac est d'un *vert foncé;* son écoulement étant souterrain, les eaux passent à travers le sol comme à travers un filtre. Elles sont limpides, transparentes, nullement bleues, d'une teinte sombre dans les endroits profonds, et rappellent, sous tous les points de vue, les eaux pures et incolores des cressonnières et de ces petites rivières de Normandie habitées par des truites. On voit que, dans ce cas, des eaux fournies uniquement par des glaciers, et après un trajet très-court, ne présentaient la couleur bleue ni à l'état de repos, ni à l'état de mouvement. Cette variabilité de teinte dans les différents exemples que nous avons cités prouve que le caractère assigné par Ebel et M. Durocher aux eaux des glaciers est sujet à des exceptions tellement nombreuses, qu'il perd toute valeur scientifique.

Dans sa dernière Note (1), M. Durocher modifie ses premières assertions : *Le bleu de ciel très-prononcé* n'est

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, pages 489 et 490.

plus, comme dans la première (1), la teinte caractéristique de l'eau des glaciers. « Elles présentent, dit-il, une » teinte bleue tirant sur le vert, et les différences de cou- » leurs des lacs glaciériques sont presque toujours com- » prises entre le bleu et le vert. » Au lieu d'une couleur qu'il attribuait exclusivement à ces eaux, il leur en accorde maintenant deux avec toutes les nuances intermédiaires; cela revient à dire que les eaux des glaciers n'ont point de couleur caractéristique, et qu'elles ne diffèrent en rien, pour la couleur, de celles qui ont une origine différente. Je n'ai pas la prétention que me prête M. Durocher, d'avoir découvert que les lacs de Suisse étaient tantôt bleus, tantôt verts; j'ai seulement rappelé un fait très-généralement connu, qui prouve combien sa première assertion sur la couleur bleue de l'eau des glaciers était hasardée. Je ferai remarquer qu'il se trompe aussi en appelant (2) le lac du Grimsel *une petite flaque d'eau:* on ne peut pas donner ce nom à une masse d'eau de 2 kilomètres de circonférence et de 20 mètres de profondeur. Nous l'avons sondé, M. Dollfus et moi, en 1846.

En résumé, je ne pense pas que les eaux qui s'écoulent des glaciers aient une teinte qui leur soit propre; cette teinte varie suivant mille circonstances, qu'il est souvent difficile d'apprécier. Il en est de même des cours d'eau. M. Durocher dit que la plupart de nos rivières de France sont grises ou d'un gris verdâtre (3). J'habite les bords de la Seine, et je puis l'assurer, que quand ses eaux ne sont pas troubles, elles sont d'une couleur verte bien prononcée, qui passe quelquefois au bleu lorsque le fleuve est à l'étiage, pendant les chaleurs de l'été.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXIV, page 444.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 490.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 431.

OBSERVATIONS

Sur l'influence que le sel, ajouté à la ration des vaches, peut exercer sur la production du lait;

PAR M. BOUSSINGAULT.

La vache sur laquelle ces observations ont été faites est le n° 18 de l'étable; on la considère comme bonne laitière. Le 1er mars 1847, elle a fait deux veaux, et a été saillie le 21 mai. A partir du 29 avril, on l'a rationnée avec du foin de bonne qualité donné à discrétion; les pesées de fourrages et le jaugeage du lait ont été exécutés sous la surveillance de M. Le Bel. Dans cette première série, la vache n'a pas reçu de sel.

	Dates.	Foin consommé.	Lait rendu. Matin.	Lait rendu. Soir.	Total.
		kil.	lit.	lit.	lit.
Avril	29	10	4,0	4,2	8,2
	30	20	4,1	4,3	8,4
Mai	1	20	3,7	3,6	7,3
	2	20	3,8	3,8	7,6
	3	20	4,0	3,5	7,5
	4	20	4,0	4,0	8,0
	5	20	3,7	4,2	7,9
	6	20	3,8	3,6	7,4
	7	20	3,8	3,9	7,7
	8	20	4,3	3,8	8,1
	9	20	4,6	4,1	8,7
	10	20	4,0	4,3	8,3
	11	20	4,4	4,5	8,9
	12	20	4,4	4,4	8,8
	13	20	3,8	4,0	7,8
	14	20	3,5	4,5	8,0
	15	20	3,5	3,5	7,0
	16	20	4,0	3,5	7,5
	17	20	4,0	3,0	7,0
	18	21	4,0	3,5	7,5
	19	20	4,2	4,2	8,4
Jours	21	411	83,6	82,4	166,0

Avec ce régime,

Le foin consommé par jour a été... 19kil,57

Le lait obtenu par jour a été...... 7,90

Cent kilogrammes de foin ont produit 40lit,39 de lait. Le poids de la vache s'est maintenu à 493 kilogrammes.

A partir du 20 mai, à la ration de foin donnée à discrétion on a ajouté, par jour, 60 grammes de sel.

	Dates.	Foin consommé.	Lait rendu.		Total.
			Matin.	Soir.	
		kil.	lit.	lit.	lit.
Mai	20	22	3,9	3,6	7,5
	21	20	3,6	4,6	8,2
	22	20	3,8	3,5	7,3
	23	20	3,6	4,1	7,7
	24	20	3,6	3,5	7,1
	25	18	3,8	3,9	7,7
	26	20	3,5	3,5	7,0
	27	20	3,5	4,0	7,5
	28	20	3,5	4,5	8,0
	29	20	4,5	4,9	9,4
	30	20	4,0	4,3	8,3
	31	20	3,8	3,8	7,6
Juin	1	20	3,3	3,5	6,8
	2	18	3,9	4,6	8,5
	3	20	3,7	4,0	7,7
	4	20	4,4	5,0	9,4
	5	20	4,4	4,1	8,5
	6	20	4,0	4,1	8,1
	7	18	3,4	4,0	7,4
	8	20	3,9	3,9	7,8
	9	20	3,2	3,5	6,7
	10	20	4,0	4,5	8,5
	11	22	4,5	4,0	8,5
	12	18	4,1	4,3	8,4
	13	20	4,0	4,2	8,2
	14	20	4,0	4,5	8,5
	15	20	3,5	4,9	8,4
Jours	27	536	103,4	111,2	214,6

Avec la ration additionnée de sel, les résultats ont été :

	kil.
Foin consommé par jour....	19,85
Lait obtenu par jour.......	7,93

Cent kilogrammes de foin ont produit 40^{lit},04 de lait. Le poids de la vache, à la fin de l'expérience, était de 498 kilogrammes.

Dans cette expérience, l'influence du sel a donc été nulle, tant sur la production du lait que sur la consommation du fourrage.

SUR LES PHOSPHATES DE PLOMB;

PAR M. CHARLES GERHARDT.

Dans l'analyse des combinaisons phosphorées on a quelquefois besoin de séparer l'acide phosphorique, par double décomposition, à l'état de sel de plomb, et l'on suppose qu'une dissolution neutre donne alors le phosphate triplombique.

D'après mes expériences, les phosphates de plomb varient suivant la nature et la masse des sels de plomb solubles employés.

Lorsqu'on verse un phosphate alcalin dans une solution bouillante de chlorure de plomb, maintenue en excès, le précipité cristallin renferme

$$PO^4(Pb^2H), Cl(Pb).$$

C'est un *chlorophosphate*, insoluble dans l'eau bouillante. Il se déshydrate à 100 degrés, mais avec beaucoup de lenteur. Ce composé peut se former toutes les fois qu'on précipite un phosphate, en présence d'un chlorure, par un sel de plomb soluble.

Le nitrate de plomb donne un composé semblable. Quand on y ajoute un phosphate alcalin en maintenant le nitrate en excès, il se précipite un sel cristallin, insoluble dans

au froide, et contenant

$$PO^4(Pb^3), NO^3(Pb) + Aq.$$

Ce *nitr* *hosphate* cristallise dans l'acide nitrique en agones dérivant d'un prisme oblique à base L'eau bouillante le dédouble en nitrate et en osphate tribasique

$$PO^4(Pb^3).$$

l s'obtient aussi directement par l'acétate, ou quand rse le nitrate de plomb dans un excès de phosphate.

faits démontrent que les phosphates alcalins se comtent avec les sels de plomb comme les oxydes alcalins ux-mêmes; de la même manière que ces derniers donnent, uivant les proportions, soit de l'oxyde ou du chlorure, soit e l'oxynitrate (sous-nitrate) ou de l'oxychlorure, on ob aussi, avec les phosphates, soit du phosphate de b, soit du nitrophosphate ou du chlorophosphate. Les sels, en effet, sont de véritables sels doubles.

Les *pyrophosphates* se comportent d'une manière toute différente, et leurs réactions avec les sels de plomb les distinguent fort bien des phosphates. Ils ne donnent pas de nitrophosphate avec un excès de nitrate; le précipité floconneux constitue le pyrophosphate de plomb neutre très-pur

$$PO^{\frac{7}{2}}(Pb^2).$$

Si, au lieu de verser le pyrophosphate dans un excès de nitrate, on opère d'une manière inverse, le précipité se redissout d'abord à chaud, et quand ensuite il est devenu persistant, il renferme des quantités variables de métal alcalin.

On peut obtenir un composé défini

$$PO^{\frac{7}{2}}(Na\,Pb)$$

sous la forme d'un précipité grenu, insoluble dans l'eau bouillante, en portant à l'ébullition la solution du premier précipité dans un excès de pyrophosphate de soude.

TABLE DES MATIÈRES,

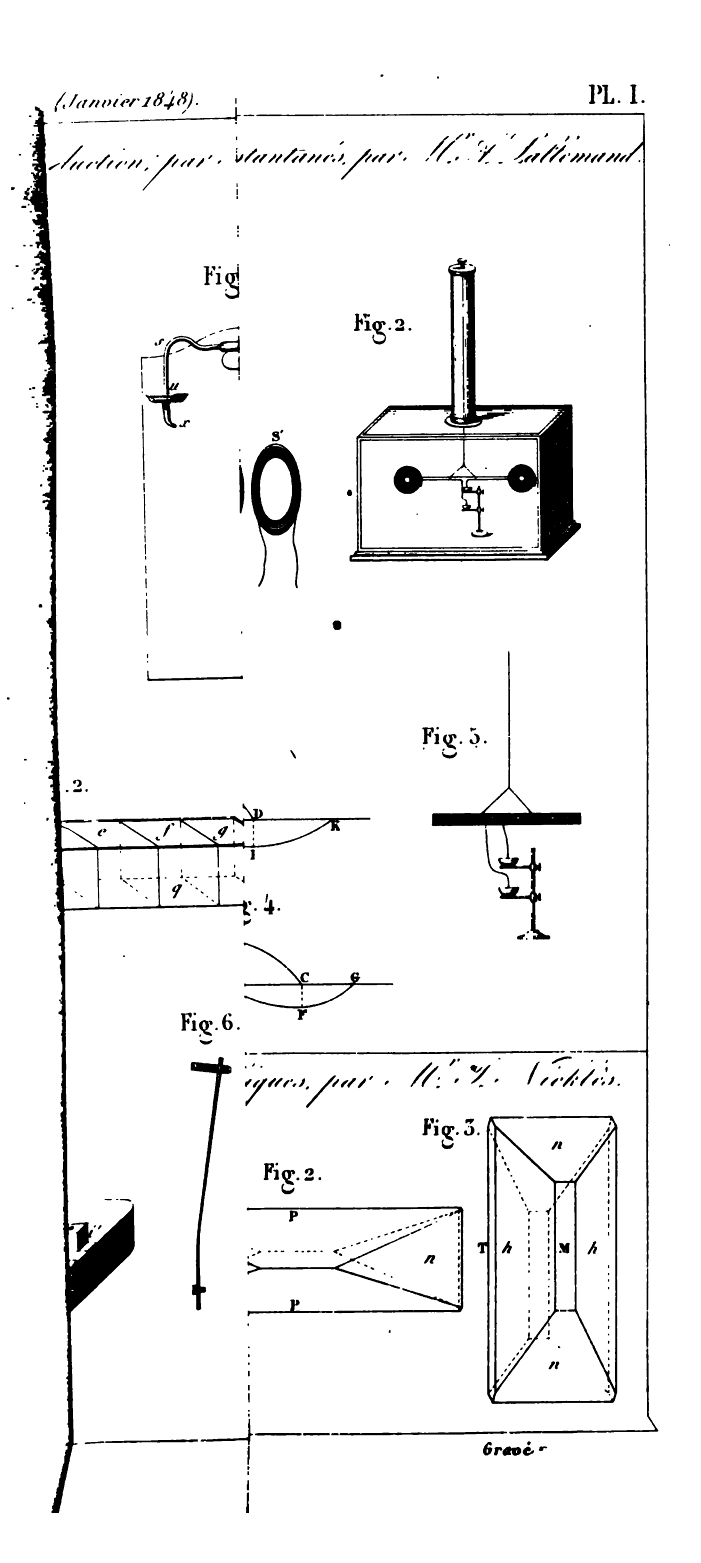
Tome XXII. (3me Série.)

Pages.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DU TOME VINGT-DEUXIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



...duction, par ...stantanés, par M.r A. Lallemand.
Fig.2.
S'
Fig.5.
.2.
D
K
I
c
f
g
q
g.4.
C
G
F
Fig.6.
...iques, par M.r W. Nickles.
Fig.3.
n
h
M
h
T
n
Fig.2.
P
n
P

Gravé

